



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

**AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS E SENSORIAIS E DO
DESEMPENHO TECNOLÓGICO DE CHOCOLATES PRODUZIDOS COM
MISTURAS DE MANTEIGA DE CACAU E GORDURAS *LOW / ZERO TRANS***

FERNANDA LOURDES GRUNENVALDT

Orientador: Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para
a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas.

Campinas - São Paulo

2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE
- UNICAMP

G925a	<p>Grunennvaldt, Fernanda Lourdes</p> <p>Avaliação das propriedades físicas e sensoriais e do desempenho tecnológico de chocolates produzidos com misturas de manteiga de cacau e gorduras low / zero trans</p> <p>Fernanda Lourdes Grunennvaldt. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.</p> <p>Orientador: Theo Guenter Kieckbusch.</p> <p>Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Chocolate. 2. Cacau. 3. Cupuaçu. 4. Óleos e gorduras. 5. Cristalização. I. Kieckbusch, Theo Guenter. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em Inglês: Evaluation of physical and sensorial properties and the technological acting of produced chocolates with mixtures cocoa butter and fat low and zero trans

Palavras-chave em Inglês: Chocolate, Cocoa, Cupuassu, Oils and fats, Crystallization

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves, Priscilla Efraim

Data da defesa: 25/05/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Fernanda Lourdes Grunennvaldt e aprovada em 25 de maio de 2009 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



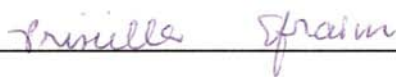
Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Faculdade de Engenharia Química



Profa. Dra. Lireny Aparecida Guaraldo Gonçalves

Faculdade de Engenharia de Alimentos



Pesquisadora Dra. Priscilla Efraim

Instituto de Tecnologia de Alimentos - SP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Theo Guenter Kieckbusch pelos ensinamentos transmitidos, orientação segura e pela dedicação.

Ao Pesquisador Dr. Valdecir Luccas pela co-orientação exemplar, confiança e verdadeira amizade e por ter sido um mestre no decorrer deste trabalho.

Às Professoras Dr^a. Lireny A. G. Gonçalves e Maria Aparecida Silva pelas sugestões e colaboração no decorrer do trabalho.

À Professora Dr^a Mônica Alonso Cotta e ao técnico João Hermes do IFGW/UNICAMP pela disponibilidade de realização das análises de microscopia de força atômica.

Aos pesquisadores, funcionários e estagiários do Centro de Tecnologia de Cereais e Chocolates (CEREAL CHOCOTEC-ITAL) que possibilitaram a realização deste trabalho.

À minha amiga Ana Paula Manera pelas boas conversas, conselhos, apoio, confiança e ajuda.

Ao Sr. Valdir, à Dona Lourdes e a minha amiga Geiza que me acolheram em Campinas no início desta jornada.

Aos meus pais e irmãos que mesmo longe sempre me apoiaram.

Ao meu noivo Roberley e a sua família pela acolhida em seu lar, carinho, amor e convivência prazerosa que tanto me ajudaram na conclusão deste trabalho. Em especial ao meu sogro Nivaldo Francisco de Souza (*in memoriam*) que nos deixou durante esta trajetória, que sempre acreditou muito em mim.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores da banca de defesa da dissertação que contribuíram com sugestões e melhorias.

À Deus, pela vida e pela oportunidade de estudar e crescer profissionalmente.

À todos, muito obrigada.

À toda a minha família pelo incentivo e apoio, em especial aos meus tios Ana e José Tarcísio pelo auxílio e pelo exemplo de vida.

Com carinho ao meu noivo Roberley, pelo amor incondicional, dedicação, incentivo, compreensão nos momentos mais difíceis e por me fazer muito feliz.

Dedico.

RESUMO

Amostras de chocolate amargo produzidas com misturas binárias de manteiga de cacau e gorduras alternativas foram avaliadas quanto aos atributos físicos e sensoriais assim como sua estabilidade ao desenvolvimento de *fat bloom*. Todas as quatro formulações de chocolate (F1 a F4) estudadas continham 10% de fase gordurosa total e 43% de líquido de cacau além de açúcar (46,5%), emulsificantes (0,5%) e aroma. A fase gordurosa de F1 era constituída somente de manteiga de cacau; F2 continha 30% de gordura de cupuaçu neutralizada; F3 continha 30% de gordura CBR *low trans* (gordura de palma) enquanto que a fase gordurosa de F4 continha 5% de CBS (gordura de palmiste). O chocolate foi produzido em planta piloto, segundo procedimentos padronizados. Para atingir as especificações de desempenho tecnológico, entretanto, foi necessário otimizar individualmente as condições de temperagem (temperatura T_c e tempo t_c) para cada formulação, através de um planejamento experimental fatorial. Com uma taxa de resfriamento da massa uniforme de 2,0°C/min, os ensaios realizados em reator encamisado dotado de agitação mecânica a 96rpm indicaram para F1, $T_c=28,8^\circ\text{C}$ e $t_c=6,5\text{min}$; para F2, $T_c=27,5^\circ\text{C}$ e $t_c=6,5\text{min}$; para F3, $T_c=24,5^\circ\text{C}$ e $t_c=7\text{min}$, e para F4, $T_c=25,5^\circ\text{C}$ e $t_c=5\text{min}$. Essas condições garantiram um Índice de Temperagem em torno de 5,0, viscosidade plástica de Casson do chocolate a 31°C variando de 5,37 a 6,35 Pa.s e tensão de ruptura das barras (*snap test*) variando de 1,93 a 2,88 kgf/cm². Uma análise sensorial das amostras não encontrou diferenças significativas em relação aos atributos dureza, derretimento na boca e residual gorduroso. Ensaios de armazenamento por 90 dias a temperatura constante (23°C) confirmou uma excelente estabilidade das amostras de todas as formulações. O armazenamento sob uma variação cíclica de temperatura (entre 20 e 30°C), porém, indicou que apenas as amostras da Formulação F2 (com gordura de cupuaçu) se mostraram resistentes ao desenvolvimento de *fat bloom*. A superfície das amostras da Formulação F3 desenvolveu densa cobertura de coloração esbranquiçada já a partir do vigésimo dia de armazenamento enquanto que as Formulações F1 e F4 apresentaram apenas leve deterioração da superfície ao fim do ensaio.

Palavras-chave: chocolate amargo, cacau, cupuaçu, gordura *low/zero trans*, *fat bloom*.

ABSTRACT

Samples of dark chocolate produced with binary mixtures of cocoa butter and alternative fats were evaluated with respect to physical and sensorial attributes and their stability to the development of fat bloom. All four chocolate formulations (F1 to F4) were composed by 10% of total fat phase, 43% of cocoa liquor, 46.5% of sucrose, emulsifiers (0.5%) and aroma. The fatty phase of F1 was pure cocoa butter; F2 contained 30% neutralized cupuassu fat; F3 had 30% CBR low trans (palm fat) and F4 contained 5% CBS (palm kernel fat). The chocolates were produced in a pilot plant according to standard procedures. To achieve suitable processing specifications, however, the tempering conditions (temperature T_c and time t_c) had to be individually optimized for each formulation through an experimental factorial planning. Maintaining a uniform cooling rate of the mass ($0.5^\circ\text{C}/\text{min}$), runs conducted in a glass jacketed reactor equipped with a mechanical agitator (96rpm) indicated, for F1, $T_c=29^\circ\text{C}$ and $t_c=6.5\text{min}$; for F2, $T_c=28^\circ\text{C}$ and $t_c=6.5\text{min}$; for F3, $T_c=26^\circ\text{C}$ and $t_c=7\text{min}$; and for F4, $T_c=25.5$ and $t_c=5\text{min}$. These conditions ensured a Temperindex around 5.0, Casson plastic viscosity (measured at 31°C) ranging from 5.37 to 6.35 Pa.s and snap test tensions of the bars varying between 1.93 and 2.88 kg/cm^2 . A sensorial analysis could not point out significant differences among the samples for the attributes hardness, mouth melting and waxt residual. Storage tests for 90 days at a constant temperature of 23°C confirmed an excellent stability of the samples of all formulations. When stored under cycling temperatures between 20 and 30°C , however, only the samples made with Formulation F2 exhibit fat bloom resistance. An intense whitish film started to cover the surface of F3 samples just after 20 days of storage and chocolates made with Formulations F1 and F4 presented mild surface deterioration at the end of the test.

Key words: dark chocolate, cocoa, cupuassu, fat low/zero trans, fat bloom

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS.....	xvi
1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Chocolate	23
2.2 Processo de fabricação do chocolate	24
2.3 Comportamento reológico do chocolate.....	28
2.4 Manteiga de cacau	30
2.5 Gorduras alternativas à manteiga de cacau	33
2.5.1 Gorduras low/zero trans	36
2.6 <i>Fat Bloom</i>	38
3 MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1 Matérias-primas	40
3.1.1 Caracterização química das gorduras	41
3.2. Procedimento experimental	45
3.2.1. Formulação	45
3.2.2 Produção do chocolate	46
3.2.2.1 Mistura	47
3.2.2.2 Refino	47
3.2.2.3 Conchagem	48
3.2.2.4 Pré-cristalização ou temperagem	48
3.2.2.5 Moldagem e resfriamento.....	52

3.2.2.6 Desmoldagem, embalagem e armazenamento	53
3.2.3 Ensaio de caracterização dos chocolates	53
3.2.5 Análise sensorial	57
3.2.5.1 Teste de aceitabilidade	58
3.2.5.2 Teste de comparação múltipla	59
3.2.4 Estudo do <i>fat bloom</i>	61
3.2.4.1 Cor	61
3.2.4.2 Microscopia por força atômica (AFM)	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 Obtenção dos chocolates	66
4.2 Fabricação da massa do chocolate	66
4.3 Pré-cristalização ou temperagem dos chocolates	71
4.3.1 Pré-cristalização ou temperagem das massas de chocolate produzidas pela Formulação F1:(MC)	73
4.3.2 Pré-cristalização ou temperagem das massas de chocolates produzidas pela Formulação F2:(MC+GC)	82
4.3.3 Pré-cristalização ou temperagem das massas de chocolate produzidas pela Formulação F3:(MC+GG)	85
4.3.4 Pré-cristalização ou temperagem das massas de chocolates produzidas pela Formulação F4:(MC+GK)	86
4.3.5 Comparação do efeito da temperagem nas características dos produtos obtidos com as 4 formulações	88
4.4 Análise sensorial	90
4.4.1 Teste de aceitabilidade	90
4.4.2 Teste de comparação múltipla	98
4.5 Estudo do <i>fat bloom</i>	100
4.5.1 Cor da superfície das amostras	101

4.5.2 Microscopia de Força Atômica (AFM) dos chocolates	104
5 CONCLUSÕES	117
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
ANEXO A	127
A. 1 Análise estatística dos resultados do planejamento experimental da Formulação F2:(MC+GC)	127
A. 2 Análise estatística dos resultados do planejamento experimental da Formulação F3:(MC+GG)	134
A.3 Análise estatística dos resultados do planejamento experimental da Formulação F4:(MC+GK)	141
ANEXO B	148
B.1 Ficha de avaliação da análise sensorial do chocolate	148
B.2 Caracterização do grupo de consumidores recrutado	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais constituintes do chocolate amargo, ao leite e branco.	23
Tabela 2.2: Nomenclatura e pontos de fusão (°C) das diferentes formas cristalinas da manteiga de cacau.	32
Tabela 3.1: Caracterização química das gorduras.	41
Tabela 3.2: Composição de triacilgliceróis da manteiga de cacau (MC), gordura de cupuaçu (GC), gordura de palma (GP) e gordura de palmiste (GK) – (% área do cromatograma).	42
Fonte: Quast (2008)	42
Tabela 3.3: Formulação do chocolate amargo.	45
Tabela 3.4: Nomenclatura usada para as misturas com diferentes proporções entre a manteiga de cacau e as gorduras alternativas.	46
Tabela 3.5: Planejamento experimental dos ensaios de pré-cristalização do chocolate com manteiga de cacau (F1: MC).	50
Tabela 3.6: Planejamento experimental dos ensaios de pré-cristalização do chocolate com manteiga de cacau + gordura de cupuaçu (F2: MC+GC).	50
Tabela 3.7: Planejamento experimental dos ensaios de pré-cristalização do chocolate com manteiga de cacau + gordura de palma (F3: MC+GP).	51
Tabela 3.8: Planejamento experimental dos ensaios de pré-cristalização do chocolate com manteiga de cacau + gordura de palmiste (F4: MC+GK).	51
Tabela 3.9: Programação da rotação do Reômetro Brookfield modelo RVDVIII para determinação de viscosidade e limite de escoamento de Casson.	54
Tabela 4.1: Tempo de refino e rendimento das formulações utilizadas para a produção do chocolate amargo.	68
Tabela 4.2: Diâmetro máximo das partículas do chocolate amargo após o refino e a conchagem.	69
Tabela 4.3: Conteúdo de umidade das amostras de chocolate amargo após as etapas de refino e conchagem.	70
Tabela 4.4: Viscosidade e limite de escoamento de Casson das amostras de chocolate amargo medidas a 40°C.	71
Tabela 4.5: Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, obtidos para a Formulação F1:(MC) sob diferentes condições de temperagem.	73

Tabela 4.6: Análise de variância do Índice de Temperagem para a Formulação F1:(MC).	75
Tabela 4.7: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados do Índice de Temperagem da Formulação F1:(MC).	76
Tabela 4.8: Análise de variância para a tensão de ruptura para a Formulação F1:(MC).	77
Tabela 4.9: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de tensão de ruptura da formulação F1:(MC).	78
Tabela 4.10: Análise de variância para os resultados da viscosidade plástica de Casson para a Formulação F1:(MC).	78
Tabela 4.11: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de viscosidade plástica de Casson da Formulação F1:(MC).	79
Tabela 4.12: Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, obtidas para a Formulação F2:(MC+GC) sob diferentes condições de temperagem.	83
Tabela 4.13: Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, obtidos para a Formulação F3:(MC+GP) sob diferentes condições de temperagem.	85
Tabela 4.14: Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, obtidos para a Formulação F4:(MC+GK) sob diferentes condições de temperagem.	87
Tabela 4.15: Condições otimizada de temperagem para as formulações F1:(MC), F2:(MC+GC), F3:(MC+GP) e F4:(MC+GK).	89
Tabela 4.16: Aceitabilidade global e porcentagem de aceitação dos chocolates produzidos em relação ao atributo dureza na avaliação da escala do ideal.	91
Tabela 4.17: Aceitabilidade dos atributos avaliados sensorialmente e intenção de compra para os chocolates produzidos, obtidos pela escala hedônica.	93
Tabela 4.18: Porcentagens de aceitação, indiferença e rejeição dos atributos avaliados e porcentagem de intenção de compra positiva, indiferença e negativa.	94
Tabela 4.19: Respostas dos consumidores a duas afirmativas quanto à qualidade do chocolate.	97
Tabela 4.20: Valores médios obtidos na avaliação sensorial quanto à dureza, derretimento e residual gorduroso das formulações de chocolate produzidas com gorduras alternativas em relação ao padrão F1:(MC).	98
Tabela 4.21: Rugosidade da superfície dos chocolates produzidos pelas distintas formulações, armazenados sob ciclos de temperatura.	114

Tabela 4.22: Rugosidade da superfície dos chocolates produzidos pelas distintas formulações, armazenadas a temperatura controlada (23°C).	114
Tabela A.1: Análise de variância para os resultados do Índice de Temperagem para a Formulação F2:(MC+GC).	127
Tabela A.2: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados do Índice de Temperagem da Formulação F2:(MC+GC).	128
Tabela A.3: Análise de variância para os resultados de tensão de ruptura para a Formulação F2:(MC+GC).	129
Tabela A.4: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de tensão de ruptura da Formulação F2:(MC+GC).	130
Tabela A.5: Análise de variância para os resultados do índice de viscosidade plástica de Casson para a Formulação F2:(MC+GC).	130
Tabela A.6: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de viscosidade Casson da Formulação F2:(MC+GC).	131
Tabela A.7: Análise de variância para os resultados do Índice de Temperagem para a Formulação F3:(MC+GP).	134
Tabela A.8: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados do Índice de Temperagem da Formulação F3:(MC+GP).	135
Tabela A.9: Análise de variância para os resultados da tensão de ruptura para a Formulação F3:(MC+GP).	136
Tabela A.10: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de tensão de ruptura da Formulação F3:(MC+GP).	137
Tabela A.11: Análise de variância para os resultados do índice de viscosidade plástica Casson para a Formulação F3: (MC+GC).	137
Tabela A.12: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de viscosidade Casson da Formulação F3:(MC+GP).	138
Tabela A.13: Análise de variância para os resultados do Índice de Temperagem para a Formulação F4:(MC+GK).	141
Tabela A.14: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados do Índice de Temperagem da Formulação F4:(MC+GK).	142
Tabela A.15: Análise de variância para os resultados da tensão de ruptura para a Formulação F4:(MC+GK).	143

Tabela A.16: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de tensão de ruptura da Formulação F4:(MC+GK). _____ 144

Tabela A.17: Análise de variância para os resultados do índice de viscosidade plástica Casson para a Formulação F4:(MC+GK). _____ 144

Tabela A.18: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de viscosidade plástica Casson da Formulação F4:(MC+GK). _____ 145

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Temperagem do chocolate ao leite (TALBOT, 1994).	27
Figura 2.2: Conformação molecular com o empacotamento de triacilgliceróis simétricos encontrados na manteiga de cacau (BECKETT, 1994).	31
Figura 2.3: Estrutura espacial e pontos de fusão dos ácidos graxos esteárico, elaídico e oléico.	37
Figura 3.1: Teor de gordura sólida das matérias-primas utilizadas e da manteiga de cacau (MC Bahia) avaliada por Luccas (2001). Fonte: Quast (2008).	44
Figura 3.2: Fluxograma do processo de fabricação de chocolate.	46
Figura 3.3: Fotos do equipamento utilizado nos ensaios de temperagem do chocolate. (a) agitador mecânico digital, (b) reator de vidro encamisado, (c) válvulas de fecho rápido e (d) banhos termostatizados.	49
Figura 3.4: Fotografia do temperímetro utilizado para medir o Índice de Temperagem.	55
Figura 3.5: Curvas representativas do processo de temperagem obtidas no temperímetro .	56
Figura 3.6: Curva típica força x tempo, obtida no texturômetro Universal TA-XT2i.	57
Figura 3.7: Comportamento qualitativo da dependência do potencial da força interatômica com a distância entre a ponta de prova e a superfície da amostra.	63
Figura 3.8: Esquema geral da montagem e funcionamento da microscopia por força atômica em modo não-contato. Variações na amplitude da oscilação da alavanca permitem que sejam adquiridas imagens topográficas.	64
Figura 4.1: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o Índice de Temperagem da Formulação F1:(MC).	80
Figura 4.2: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a tensão de ruptura da Formulação F1:(MC).	80
Figura 4.3: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F1:(MC).	81
Figura 4.4: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à dureza ideal.	91
Figura 4.5: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à aceitabilidade do derretimento.	94

Figura 4.6: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à aceitabilidade do residual gorduroso na boca.	95
Figura 4.7: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à aceitabilidade do sabor.	95
Figura 4.8: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à aceitabilidade de modo global.	96
Figura 4.9: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à intenção de compra.	96
Figura 4.10: Índice de brancura x tempo de armazenamento de amostra da Formulação F1:(MC), (a) sob ciclos de temperatura e (b) sob temperatura constante.	102
Figura 4.11: Índice de brancura x tempo de armazenamento de amostra da Formulação F2:(MC+GC), (a) sob ciclos de temperatura e (b) sob temperatura constante.	102
Figura 4.12: Índice de brancura x tempo de armazenamento de amostra da Formulação F3:(MC+GP), (a) sob ciclos de temperatura e (b) sob temperatura constante.	102
Figura 4.13: Índice de brancura x tempo de armazenamento de amostra da Formulação F4:(MC+GK), (a) sob ciclos de temperatura e (b) sob temperatura constante.	103
Figura 4.14: Topografia da superfície (20 μ m x20 μ m) de amostras da Formulação F1:(MC) no tempo = 0; Imagem da morfologia da superfície em 3D (a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).	105
Figura 4.15: Topografia da superfície (20 μ m x20 μ m) das amostras da Formulação F2:(MC+GC) no tempo = 0; Imagem da morfologia da superfície em 3D (a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).	106
Figura 4.16: Topografia da superfície (20 μ m x20 μ m) das amostras da Formulação F3:(MC+GP) no tempo = 0; Imagem da morfologia da superfície em 3D (a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).	107
Figura 4.17: Topografia da superfície (20 μ m x20 μ m) de amostras da Formulação F4:(MC+GK) no tempo = 0; Imagem da morfologia da superfície em 3D (a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).	108
Figura 4.18: Topografia da superfície (20 μ m x20 μ m) do chocolate da Formulação F1:(MC) após 42 dias de armazenamento com 21 ciclos de temperatura (20-30°C); Imagem da morfologia da superfície em 3D(a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).	110

Figura 4.19: Topografia da superfície (20 μ m x20 μ m) das amostras da Formulação F2:(MC+GC) após 42 dias de armazenamento com 21 ciclos de temperatura (20-30°C); Imagem da morfologia da superfície em 3D(a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).	111
Figura 4.20: Topografia da superfície (20 μ m x20 μ m) das amostras da Formulação F3:(MC+GP) após 42 dias de armazenamento com 21 ciclos de temperatura (20-30°C); Imagem da morfologia da superfície em 3D(a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).	112
Figura 4.21: Topografia da superfície (20 μ m x20 μ m) das amostras da Formulação F4:(MC+GP) após 42 dias de armazenamento com 21 ciclos de temperatura (20-30°C); Imagem da morfologia da superfície em 3D(a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).	113
Figura A.1: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o Índice de Temperagem da Formulação F2:(MC+GC).	132
Figura A.2: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a tensão de ruptura da Formulação F2:(MC+GC).	132
Figura A.3: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F2:(MC+GC).	133
Figura A.4: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o Índice de Temperagem da Formulação F3:(MC+GP).	139
Figura A.5: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a tensão de ruptura da Formulação F3:(MC+GP)	139
Figura A.6: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a viscosidade plástica Casson da Formulação F3:(MC+GP). η_{ca} (Pa.s)	140
Figura A.7: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o Índice de Temperagem da Formulação F4:(MC+GK).	146
Figura A.8: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a tensão de ruptura da Formulação F4:(MC+GK).	146
Figura A.9: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F4:(MC+GK).	147
Figura B.1: Distribuição da idade do grupo de consumidores recrutado para avaliação das amostras de chocolates.	150

Figura B.2: Frequência de consumo de chocolates em geral (a), tipos (b) e marcas de chocolates consumidos (c) pelo grupo de consumidores recrutado. _____ 151

1 INTRODUÇÃO

O Brasil posiciona-se atualmente como o quarto maior produtor mundial de chocolate, atrás dos Estados Unidos da América, Alemanha e Reino Unido. De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Chocolates, Cacau, Amendoim, Balas e Derivados, em 2008 o faturamento do setor de chocolates foi de R\$5,0 bilhões. O consumo *per capita* subiu de 1,94kg/ano em 2005 para 2,16kg/ano em 2008 (ABICAB, 2009).

Chocolate pode ser definido como um produto homogêneo feito com derivados de cacau (licor e manteiga de cacau) e açúcar. Leite e derivados (soro e gordura anidra de leite) são incluídos na produção do chocolate ao leite. Além desses ingredientes básicos, também são utilizados emulsificantes.

Dentre as matérias-primas que compõe o chocolate, a manteiga de cacau é uma das mais importantes e de maior custo, sendo responsável por diversas características de qualidade do produto, como dureza e quebra à temperatura ambiente, fusão rápida e completa na boca, brilho, contração durante o desmolde e rápido desprendimento aroma + gosto na degustação. A manteiga de cacau possui teores substanciais de 2-oleoil-glicerídeos de ácido palmítico e esteárico, que lhe conferem características únicas de cristalização e derretimento, essenciais na fabricação de chocolates e produtos derivados, com derretimento próximo a temperatura do corpo humano (AFOAKWA et al., 2007). O alto custo da manteiga de cacau limita sua utilização em muitos produtos alimentícios, sendo substituída por outras gorduras, de desempenho tecnológico próximo e preços inferiores.

Pela legislação brasileira, até 2003 só podia ser denominado de chocolate o produto composto unicamente por manteiga de cacau como fase gordurosa, além da gordura de leite, presente nos chocolates ao leite e branco. Com as mudanças na legislação e a entrada em vigor da Resolução RDC 264, de 22/09/2005, da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), chocolate passou a ser definido no Brasil como “produto obtido a partir da mistura de derivados de cacau (*Theobroma cacao* L.), massa (ou pasta ou licor) de cacau,

cacau em pó e ou manteiga de cacau, com outros ingredientes, contendo no mínimo, 25%(m/m) de sólidos totais de cacau. O produto pode apresentar recheio, cobertura, formato e consistência variadas” (ANVISA, 2009a). Essa mudança abriu novas perspectivas para os fabricantes de gorduras e de chocolates já que permite a substituição parcial da manteiga de cacau por outras gorduras vegetais alternativas. A legislação aplicada em países da Ásia, Europa e nos Estados Unidos estabelece critérios bem definidos na caracterização do tipo de gordura alternativa empregada. Diferentemente, a legislação do Brasil permite que qualquer tipo de lipídeo seja utilizado como substituto e, como consequência, o custo e a funcionalidade passaram a ser critérios de escolha.

Com o avanço das técnicas de modificação de óleos e gorduras e a descoberta de novas matérias-primas para substituir a manteiga de cacau, as gorduras alternativas atraem cada vez mais os fabricantes de chocolate. A escolha da melhor gordura alternativa depende da relação custo x benefício e da aplicação que se deseja para o produto.

Com a entrada em vigor da Resolução RDC nº 360, de 2003 (ANVISA, 2009b), que limita o teor de gordura *trans* em 2g/porção de produto para que este seja denominado de alimento isento de gordura *trans*, ocorreu outra mudança no cenário mundial, com a busca por gorduras *low* ou zero *trans* na produção de alimentos. O consumo de gordura *trans* tem sido muito discutido em função da sua relação com o desenvolvimento de doenças cardiovasculares e circulatórias. No entanto, a literatura não registra nenhum trabalho científico sobre a influência dessas novas gorduras, que são normalmente produzidas por fracionamento térmico, hidrogenação total e/ou interesterificação química, no desempenho tecnológico e nas propriedades físicas de chocolates.

Neste trabalho, as gorduras escolhidas para aplicação em chocolates foram objeto de estudos anteriores. Luccas (2001) e Ruscheinsky (2005) realizaram ensaios de fracionamento térmico com a gordura de cupuaçu e obtiveram ótimos resultados em relação às suas possíveis aplicações na fabricação de chocolates. Quast (2008) trabalhando apenas com a fase lipídica

obteve excelentes resultados com o emprego de misturas de manteiga de cacau com outras gorduras alternativas e definiu limites de aplicação.

O objetivo central desta pesquisa foi avaliar a influência da incorporação de gorduras *low* e zero *trans* no processo de produção e nas propriedades físicas de chocolate amargo, dentro dos limites de substituição da manteiga de cacau permitidos pela atual legislação brasileira para chocolates.

Foi dada especial atenção à etapa da temperagem dos chocolates produzidos com as misturas de gorduras. Também foi realizada uma avaliação da estabilidade à migração da fase gordurosa ou *fat bloom* das amostras submetidas a diferentes ciclos de temperatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Chocolate

O chocolate é um alimento feito a partir de cacau que, até meados do século XIX, era consumido exclusivamente na forma de uma bebida líquida, denominada *chocolatl*. Essa bebida era elaborada a partir da mistura entre amêndoas de cacau fermentadas, torradas e moídas com água, adicionada de algumas especiarias. Embora o valor comercial do cacau tenha sido reconhecido ainda no século XVI, o chocolate em barras começou a ser vendido apenas em 1861, na Suíça (BECKETT, 1994).

O chocolate pode ser definido como uma suspensão de partículas de açúcar, cacau e leite em pó em uma fase gordurosa contínua (GILABERT-ESCRIVÁ, 1997; VISSOTTO et al., 1999). O produto apresenta duas características básicas que o distinguem: o sabor característico e a textura. Deve apresentar-se sólido à temperatura ambiente (20 a 25°C) e fundir rápido e completamente durante a degustação a 36-36,5°C (COHEN, 2003).

Existem diferentes tipos de chocolate como o amargo, meio amargo, ao leite e o branco os quais apresentam diferentes quantidades de carboidratos, proteínas e lipídios, como pode ser observado na Tabela 2.1. Essa diferença resulta do emprego de formulações distintas em cada tipo do produto.

Tabela 2.1: Principais constituintes do chocolate amargo, ao leite e branco.

Produto	Carboidratos(%)	Proteínas(%)	Lipídios(%)
Chocolate amargo	63,5	5,0	28,0
Chocolate ao leite	56,8	7,7	30,7
Chocolate branco	58,3	8,0	30,9

Fonte: AFOAKWA et al., (2007).

O chocolate amargo é feito com massa de cacau sem adição de leite. Este tipo de chocolate deve apresentar 35% de cacau, segundo legislação específica (ANVISA, 2007 (a)). O chocolate ao leite leva em sua confecção leite ou leite em pó, com um mínimo de 25% derivados de cacau. Já o branco é feito com manteiga de cacau, derivados lácteos, açúcar e lecitina, podendo ser adicionado aromas, como o de baunilha, por exemplo (LUCCAS, 2001).

2.2 Processo de fabricação do chocolate

Os parâmetros de processo mais importantes na fabricação do chocolate são o teor de umidade, o tamanho máximo das partículas e a viscosidade e limite de escoamento. Essas características são influenciadas pela formulação, condições de processamento (tempo e temperatura) e tipo de equipamentos utilizados (COHEN, 2004).

As etapas típicas de processamento pelo sistema convencional do chocolate são mistura, refino, conchagem, temperagem ou pré-cristalização, moldagem, resfriamento, desmoldagem e embalagem.

Mistura:

A etapa de mistura consiste na homogeneização dos ingredientes nas proporções corretas da formulação até a obtenção de uma massa uniforme, com características plásticas adequadas para o refino. O teor de gordura nessa etapa deve ser de aproximadamente 20%, mas pode variar em função do tipo de gordura utilizada, sobretudo da sua curva de sólidos. Baixos teores de gordura na mistura deixam a massa seca, acelerando a etapa posterior de refino, mas resultando em partículas grandes, maiores do que o desejado. Já um excesso de gordura deixa a massa muito fluida, diminuindo a eficiência do processo de refino.

A mistura é realizada em misturadores encamisados, com temperatura entre 40 e 45°C, suficiente para promover o derretimento da fase gordurosa.

Refino:

No refino ocorre a redução da granulometria da massa, de modo a que 90% das partículas sólidas atinjam tamanhos máximos em torno de 20 a 25µm. Chocolates contendo partículas muito pequenas, menores que 15µm, apresentam-se mais cremosos, porém a viscosidade tende a ser maior, e deve ser corrigida com o uso de maior teor de gordura e/ou emulsificantes. Já produtos com tamanho de partícula superior a 25µm podem apresentar percepção arenosa durante a sua degustação (ITAL, 1998).

Conchagem:

A conchagem é um processo mecânico que transforma o pó refinado em uma suspensão fluída de partículas de açúcar, cacau e leite em pó na fase gordurosa líquida. Nessa etapa, o chocolate é submetido por várias horas à intensa agitação e cisalhamento, sob temperatura controlada (60° a 70°C), em equipamentos denominados de conchas. Os objetivos da conchagem são: remoção dos voláteis indesejáveis (ácidos originados na fermentação das sementes de cacau), redução da umidade, redução da viscosidade obtida através da dispersão dos sólidos na gordura fluida, reação de *Maillard* e, no global, desenvolvimento de sabor, principal finalidade da conchagem (LEY, 1994; LUCCAS, 2001; COHEN, 2003).

Temperagem ou pré-cristalização:

Devido à natureza polimórfica da manteiga de cacau, ou seja, à sua capacidade de cristalizar em diferentes formas dependendo das condições de resfriamento, o chocolate deve ser temperado ou pré-cristalizado antes das etapas

de moldagem ou recobrimento. A temperagem ou pré-cristalização é um processo de cristalização controlada que submete o chocolate a tratamentos térmicos e mecânicos para alcançar sua forma cristalina mais estável, conhecida como Forma Beta. As formas de empacotamento molecular da manteiga de cacau podem ser alteradas quando essa é misturada com outras gorduras vegetais alternativas e com a gordura de leite, exigindo alterações nas condições de processo (LUCCAS, 2001).

Os três parâmetros mais importantes que devem ser considerados na temperagem são: tempo, velocidade de agitação e temperatura. A pré-cristalização inicia-se com o aquecimento do chocolate até que ocorra a fusão completa da fase gordurosa. Isto pode ser alcançado com temperaturas na faixa de 40-45°C. Em seguida é feito um resfriamento sob condições controladas até a temperatura de cristalização. Nesta etapa a taxa de resfriamento é o fator mais importante a ser controlado, e deve ser por volta de 2°C/minuto para a obtenção de cristais estáveis do Tipo Beta. Em seguida é feito um novo reaquecimento visando eliminar possíveis cristais instáveis formados. A temperatura final de reaquecimento não deve ser superior à temperatura de fusão do cristal beta, ou seja, no máximo 31-32°C, dependendo da viscosidade final desejada (HARTEL, 1991). A seqüência deste processo pode ser visualizada na Figura 2.1.

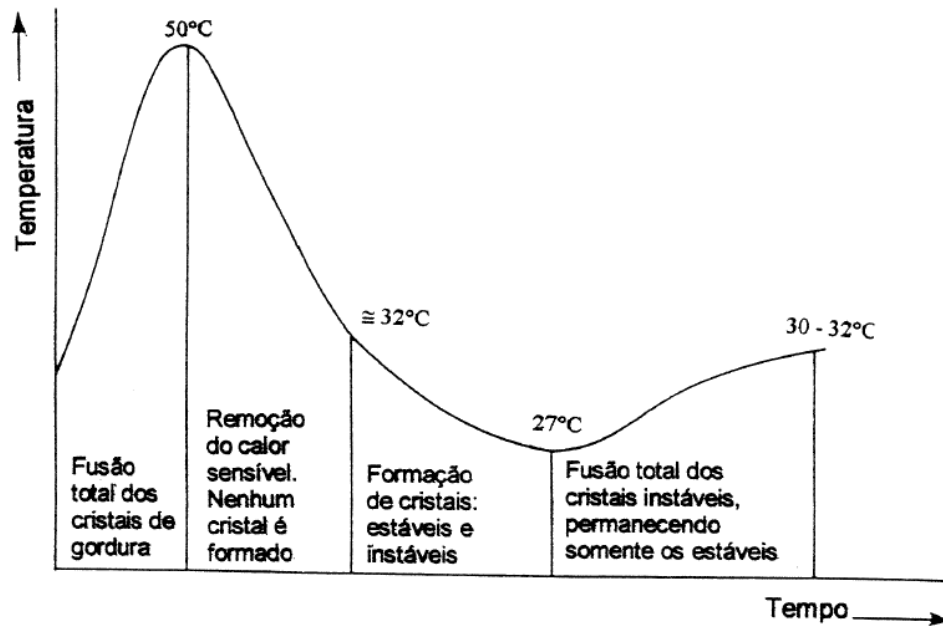


Figura 2.1: Temperagem do chocolate ao leite.

Fonte: TALBOT (1994)

Moldagem/Resfriamento/Desmoldagem:

Na moldagem, o chocolate pré-cristalizado, ainda fluido, é dosado em moldes e resfriado até a fase gordurosa atingir um grau de cristalização adequado.

O resfriamento tem como objetivo retirar o calor que está sendo gerado pela formação dos cristais durante a cristalização. Um resfriamento muito intenso resultará na formação de cristais instáveis, com baixo ponto de fusão e tendência ao defeito *fat bloom*. Este defeito resulta da migração da fase gordurosa para a superfície do chocolate, onde essa se recristaliza na forma de uma película fina, gordurosa. A definição das melhores condições da etapa de resfriamento depende de diversos fatores, principalmente da composição do chocolate e, sobretudo, da proporção de manteiga de cacau. Como regra geral, pode-se dizer que o resfriamento deve ser feito em três etapas, com temperaturas maiores no início e na saída do túnel e mais baixas na parte central. A temperatura menor no centro do túnel coincide com o momento de grande formação de cristais, portanto,

geração local de calor que necessita ser retirado (LUCCAS, 2001). O produto segue então para a etapa de desmoldagem e embalagem. Todas as etapas de processamento do chocolate são importantes. O processo de temperagem, entretanto, influencia de forma mais significativa nas propriedades físicas e sensoriais do produto (COHEN, 2004).

Armazenamento:

Os fatores mais importantes durante o armazenamento do chocolate são a temperatura e a umidade relativa, relacionadas à transferência de calor e massa. Estas variáveis afetam a mobilidade das moléculas dentro do produto, podendo causar mudanças na distribuição do tamanho dos cristais. O aumento da temperatura de armazenagem resulta no aumento da mobilidade molecular, permitindo mudanças na estrutura do cristal, podendo ocorrer à formação do *fat bloom*. Além disso, o armazenamento de chocolates em condições úmidas pode ocasionar a formação do *sugar bloom*, que é a recristalização do açúcar dissolvido na superfície do chocolate devido à absorção de umidade. Ele é caracterizado por uma camada de cor acinzentada na superfície do chocolate de aparência semelhante ao *fat bloom*, porém difere por ser rugosa, irregular e não gordurosa, não sendo removido facilmente com os dedos (HARTEL, 1991; ITAL, 1998). Tanto o *fat bloom* como o *sugar bloom* são considerados defeitos em chocolate, tornando o produto pouco atraente ao consumidor (LUCCAS, 2001).

2.3 Comportamento reológico do chocolate

A viscosidade pode ser definida como a resistência ao escoamento ou atrito interno entre camadas das moléculas individuais em um produto fluido (KLEINERT, 1970). O chocolate é um fluido não-newtoniano, sendo considerado pseudoplástico. O modelo de Casson foi adotado como método oficial para a

caracterização das propriedades reológicas do chocolate pelo *International Office of Cocoa and Chocolate* (IOCC). O modelo de Casson é definido pela Equação reológica 2.1.

$$\sqrt{D} = \frac{1}{\sqrt{\eta_{ca}}} (\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_{ca}}) \quad 2.1)$$

onde:

D = taxa de deformação (s^{-1})

η_{ca} = viscosidade plástica de Casson (Pa.s)

τ = tensão de cisalhamento (Pa)

τ_{ca} = limite de escoamento de Casson (Pa)

O comportamento reológico do chocolate determina condições de processo importantes à fabricação industrial, e devem ser ajustadas conforme a finalidade a que se destina o chocolate, isto é, para produtos moldados ou recobertos. A viscosidade do chocolate está relacionada à composição, teor de gordura, teor de umidade, distribuição granulométrica das partículas e tipo e quantidade de emulsificantes utilizados (AFOAKWA et al., 2007; LUCCAS, 2001).

O limite de escoamento é a propriedade fundamental para controle da movimentação do chocolate nas linhas de processamento. O valor dessa propriedade pode ser adequado por meio da incorporação do emulsificante PGPR (poliglicerol poliricinoelato) que é um éster de ácido ricinoléico interesterificado com poliglicerol, sendo permitido pela legislação brasileira o uso de até 0,5% em relação à massa total do chocolate. Este emulsificante atua diminuindo o limite de escoamento e é normalmente empregado associado com a lecitina de soja.

2.4 Manteiga de cacau

A manteiga de cacau, extraída a partir das amêndoas de cacau (*Theobroma cacao*) fermentadas, secas e torradas, é o ingrediente mais característico das indústrias de chocolates e produtos derivados (LUCCAS, 2001). No chocolate a manteiga de cacau representa a fase contínua, responsável pela dispersão das partículas sólidas de cacau, açúcar e leite (CHASERI & DIMICK, 1987; GUNNERDAL, 1994; LIPP & ANKLAM, 1998).

A manteiga de cacau apresenta coloração amarelada, sabor e odor característicos. Quando adequadamente cristalizada, é dura e quebradiça em temperaturas inferiores a 30°C e derrete completamente a 35°C. Possui boa estabilidade oxidativa devido à presença de agentes antioxidantes naturais (tocoferóis) e quando utilizada na fabricação de chocolate apresenta viscosidade adequada para esta finalidade (BECKETT, 1994). É composta basicamente por triacilgliceróis (aproximadamente 98%), contendo também diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres, além de componentes minoritários solubilizados, como os esteróis. Três ácidos graxos são encontrados majoritariamente na composição da manteiga de cacau: ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0) e ácido oléico (C18:1). Praticamente todo o ácido oléico encontra-se esterificado na posição central da molécula de glicerol, enquanto que os ácidos saturados prevalecem nas posições 1 e 3. Esta particularidade faz com que a manteiga de cacau apresente três principais triacilgliceróis simétricos, POP (1,3-Dipalmito-2-óleo triacilglicerol), POS (1-Palmito-2-óleo-3estearo triacilglicerol) e SOS (1,3-Diestearo-2-óleo triacilglicerol), os quais, somados, podem representar mais de 75% da composição em triacilgliceróis da gordura, ou cerca de 90% do total dos triacilgliceróis monoinsaturados. Em razão dessa simetria, a manteiga de cacau cristaliza-se em uma alta ordem estrutural, responsável pelas suas propriedades únicas de fusão e solidificação bem definidas, similares às de uma substância pura (NESARETNAN, 1992; ROSSEL, 1992; GUNNERDAL, 1994; LIPP & ANKLAM, 1998).

A manteiga de cacau apresenta-se como monotrópica, ou seja, possui uma forma cristalina mais estável com ponto de fusão mais elevado e calor latente mais baixo (TALBOT, 1994). Segundo HARTMAN & ESTEVES (1982), o polimorfismo resulta nos diferentes modos possíveis de empacotamento molecular.

A Figura 2.2 apresenta um esquema do empacotamento molecular de triacilgliceróis simétricos, similares aos existentes na manteiga de cacau, com o ácido oléico contendo dupla ligação presente na posição central da molécula de glicerol.

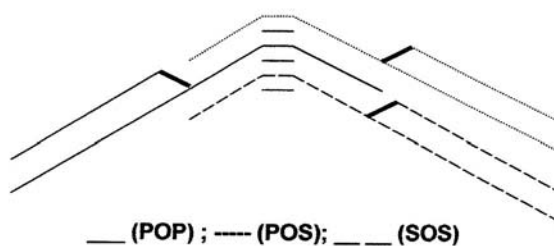


Figura 2.2: Conformação molecular com o empacotamento de triacilgliceróis simétricos encontrados na manteiga de cacau (BECKETT, 1994).

Devido a esta natureza polimórfica, com possibilidade de cristalizar-se em até seis formas cristalinas distintas, o chocolate deve ser pré-cristalizado ou temperado antes das etapas de moldagem ou recobrimento (WILLE & LUTTON, 1966). A temperagem é necessária para induzir a formação de cristais da Forma V, ou beta, conferindo ao chocolate propriedades de fusão adequadas e retardando a migração de gordura para a superfície do produto, ou *fat bloom* (TALBOT, 1994).

A Tabela 2.2 apresenta as nomenclaturas e os pontos de fusão das formas cristalinas da manteiga de cacau, segundo diversos autores.

Tabela 2.2: Nomenclatura e pontos de fusão (°C) das diferentes formas cristalinas da manteiga de cacau.

DUCK (1964)	WILLE e LUTTON (1966)	CHAMPMAN (1971)	DAVIS e DIMICK (1986), citados por LOISEL et al. (1998)	LUCCAS (2001)
γ 18	I 17,3	-	I 13,1	I 13,6
α 23,5	II 23,3	-	II 17,7	II 15,8
	III 25,5	III 20,7	III 22,4	III 20,6
β'' 28	IV 27,3	IV 25,6	IV 26,4	IV 23,3
β' 33	V 33,8	V 30,8	V 30,7	V 29,0
β 34	VI 36,3	VI 32,2	VI 33,8	-

Os pontos de fusão das formas cristalinas da manteiga de cacau são indicações de sua estabilidade, sendo que as formas mais instáveis são as que possuem pontos de fusão mais baixos.

Durante o processo de temperagem, em escala industrial, a temperatura, o tempo e a agitação são parâmetros de grande importância, pois interferem no tamanho, na quantidade e na distribuição dos cristais pela massa. Além disso, a taxa de resfriamento afeta os processos de cristalização, cujos valores podem variar dependendo da formulação utilizada. A quantidade e o tipo de triacilgliceróis e diacilgliceróis presentes na manteiga de cacau também interferem neste processo. Com o aumento da concentração de POP deve-se diminuir a temperatura ou aumentar o período de tempo para uma adequada temperagem. A presença de diacilgliceróis retarda a formação de núcleos de cristais estáveis. Formulações contendo leite também requerem modificações no processo de temperagem como a diminuição da temperatura de temperagem e/ou o aumento do tempo de temperagem devido a interferência da gordura do leite (STAPLEY et

al., 1999; LUCCAS, 2001). Outras formas polimórficas mais instáveis podem ser formadas nos processos industriais que usam a temperagem sendo necessário um reaquecimento para obter somente os cristais da Forma V (MACMILLAN et al., 2002).

O controle das complexas transições polimórficas da manteiga de cacau tende a se configurar como o principal desafio para a obtenção de chocolate de alta qualidade (JOVANOVIĆ et al., 1995). Para os fabricantes de chocolate, é importante que a massa de chocolate temperado tenha viscosidade adequada para poder ser bombeada pelos equipamentos até a moldagem, que o tempo de solidificação seja curto e que a massa tenha uma contração satisfatória para facilitar a desmoldagem. Para os consumidores, o chocolate deve apresentar as seguintes características: brilho, dureza à temperatura ambiente, bom *snap*, estabilidade às oscilações de temperatura, estabilidade ao *bloom* e um completo derretimento na boca, além de um sabor agradável. A estrutura da cristalização polimórfica é determinada, sobretudo, pela taxa de nucleação, sendo governada por fatores termodinâmicos e cinéticos, seguindo a Lei de Ostwald. Quando a nucleação é induzida por fatores cinéticos, como super-resfriamento ou supersaturação, a Lei de Ostwald prediz que a mudança de fases ocorre através de sucessivas transformações até atingir a forma mais estável. Quando os fatores cinéticos são minimizados por meio de influências externas como pressão, variação de temperatura, introdução de sementes de cristal, a Lei de Ostwald não é mais válida e a nucleação das formas mais estáveis ocorre diretamente (SATO, 2001).

2.5 Gorduras alternativas à manteiga de cacau

Com o avanço das técnicas de modificação de óleos e gorduras, surgiram novas matérias-primas capazes de substituir a manteiga de cacau. São as gorduras alternativas, que tem atraído cada vez mais os fabricantes de chocolate

(LUCCAS, 2001). As gorduras alternativas podem substituir total ou parcialmente a manteiga de cacau na elaboração de *compounds* e chocolates, respectivamente. Elas podem ser divididas em dois grupos: gorduras que necessitam de temperagem e gorduras que não necessitam de temperagem (LUCCAS, 2001). As gorduras que necessitam de temperagem são gorduras de origem não-láuricas que apresentam composição em triacilgliceróis e curva de sólidos similares às da manteiga de cacau. A forma cristalina estável também é a Forma β e, por isso, exigem o processo de têmpera. São denominadas de gorduras equivalentes (CBE's – *Cocoa Butter Equivalents*) e podem ser misturadas à manteiga de cacau em qualquer proporção, sem alterar as suas propriedades físicas e químicas. Existem ainda os melhoradores – CBI's (*Cocoa Butter Improvers*) e os *extenders* – CBEX (*Cocoa Butter Extenders*), que apresentam propriedades semelhantes as das CBE's, mas com algumas particularidades: as CBI's possuem maior teor de triacilgliceróis de alto ponto de fusão, principalmente o SOS (ponto de fusão de 43°C), aumentando a dureza da gordura. Industrialmente as CBI's são utilizadas com a finalidade de controlar ou corrigir a dureza de uma manteiga de cacau que apresenta uma curva de sólidos muito macia, visando produzir chocolates para o consumo em climas mais quentes, ou ainda quando se deseja minimizar o efeito eutético em chocolates de maior teor de gordura de leite. Normalmente as CBI's são mais caras que as CBE's. Já as CBEX são gorduras equivalentes mais baratas, de menor compatibilidade com a manteiga de cacau e a gordura do leite (MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994; LIPP & ANKLAM, 1998).

As gorduras que não necessitam de temperagem diferem da manteiga de cacau em termos de composição em triacilgliceróis, mas podem conferir propriedades físicas similares às do chocolate. São economicamente mais viáveis do que a manteiga de cacau e as gorduras equivalentes. A principal vantagem tecnológica atribuída a essas gorduras é a eliminação da etapa de temperagem no processo, uma vez que elas se cristalizam diretamente na Forma polimórfica β' quando resfriadas (LIPP & ANKLAM, 1998).

Dependendo do tipo e da proporção de mistura com a manteiga de cacau pode ocorrer a formação de efeitos eutéticos devido à incompatibilidade entre as gorduras, aumentando a susceptibilidade ao aparecimento do *fat bloom* (MINIFIE, 1989; BECKETT, 1994; GUNNERDAL, 1994; LIPP e ANKLAM, 1998). Essas gorduras podem ser divididas em láuricas e não-láuricas. As gorduras não-láuricas (CBR's - *Cocoa Butter Replacers*.) podem ser obtidas a partir dos óleos de soja, colza, algodão e palma, entre outros. Estes óleos são ricas fontes de ácido graxo palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) garantindo, portanto, boa miscibilidade com a manteiga de cacau. Estudos realizados por QUAST(2008) indicaram miscibilidade de até 30%.

As gorduras láuricas (*Cocoa Butter Substitutes* - CBS's) são obtidas a partir do óleo de palmiste, coco e babaçu, sendo o primeiro o mais utilizado. Estes óleos são fracionados e hidrogenados, podendo também ser obtidos por interesterificação. Estas gorduras possuem uma alta percentagem de ácido láurico (C12:0) em sua composição de ácidos graxos, sendo portanto incompatíveis com a manteiga de cacau. Para a obtenção de *compounds* empregando estas gorduras é necessária a utilização de cacau em pó contendo no máximo 12% de gordura (manteiga de cacau) (LEISSNER et al., 1993, LUCAS, 1998). Embora apresentem grande diferença química em relação à manteiga de cacau, as gorduras láuricas mostram propriedades físicas semelhantes a esta gordura, principalmente no que diz respeito à dureza, excelente perfil de derretimento e ausência de residual gorduroso. Produtos elaborados com gordura láurica podem apresentar sabor desagradável devido à hidrólise do ácido graxo láurico, que na forma livre pode conferir sabor similar a sabão. A hidrólise ocorre devido à enzima lipase, produzida por bactérias e leveduras, presentes por contaminação no cacau em pó ou no leite em pó. A lipase, na presença de umidade, produz a reação de hidrólise, com o aparecimento do sabor de sabão. Para que a reação de hidrólise não ocorra é necessário trabalhar com matérias-primas de boa qualidade e evitar a presença de umidade (BECKETT, 1994).

2.5.1 Gorduras low/zero trans

As gorduras alternativas à manteiga de cacau podem ser obtidas por diversos tratamentos químicos como a hidrogenação e a interesterificação química ou enzimática ou por tratamento físico pelo fracionamento da gordura. O método utilizado irá influenciar em alterações na composição em ácidos graxos e composição triacilglicerólica bem como nas características de ponto de fusão e teor de sólidos. Devido a sua natureza e ao processamento, alguns tipos de gorduras podem apresentar em sua composição ácidos graxos *trans* (AGT) (RIBEIRO et al., 2007).

As questões controversas acerca do papel dos ácidos graxos *trans* na alimentação têm ocasionado modificações progressivas na legislação, visando a inclusão de maiores informações aos consumidores. Uma ingestão baixa ou moderada deste tipo de gordura visando a redução do risco de doenças coronárias tem sido recomendada pela Organização Mundial de Saúde desde 1995, sendo que em 1999, a “*Food and Drug Administration (FDA)*” sugeriu a inclusão da quantidade de AGT em rótulos de produtos alimentícios (RIBEIRO et al., 2007).

Os triacilgliceróis podem apresentar ácidos graxos insaturados nas configurações *cis* e *trans* com diferentes propriedades físicas e químicas. Devido às suas características estruturais, os AGT possuem ponto de fusão mais elevado quando comparado ao seu isômero *cis* correspondente, mas inferior ao ponto de fusão do ácido graxo saturado com o mesmo número de átomos de carbono. Assim, os isômeros *trans* podem ser considerados como intermediários entre um ácido graxo original insaturado e um ácido graxo completamente saturado (RIBEIRO et al., 2007). A Figura 2.3 ilustra a estrutura espacial e os pontos de fusão dos ácidos graxos oléico, elaídico e esteárico.

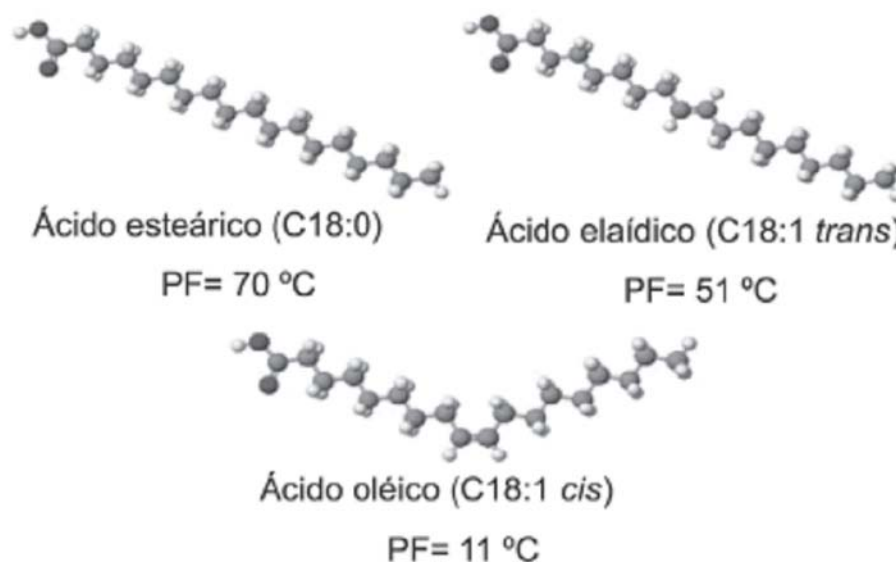


Figura 2.3: Estrutura espacial e pontos de fusão dos ácidos graxos esteárico, elaídico e oléico.

Embora uma pequena quantidade de AGT possa ser formada no processo de desodorização de óleos vegetais e em operações de fritura de alimentos, a gordura *trans* geralmente é obtida no processo de hidrogenação. Ela é encontrada em alimentos de origem animal como a carne e o leite, mas também está presente em quase todos os alimentos industrializados. O grande interesse em utilizar gorduras hidrogenadas na produção de alimentos deve-se ao desenvolvimento de gorduras cada vez mais específicas, com o objetivo de melhorar as características físicas e sensoriais dos alimentos (MARTIN, et al., 2005).

O processo de hidrogenação parcial de óleos vegetais é realizado com o intuito de modificar a composição química e as características físicas destes óleos. O resultado é a redução do grau de insaturação do óleo aumentando seu ponto de fusão e estabilidade oxidativa (MARTIN et al., 2005; RIBEIRO et al., 2007).

Há décadas atrás a formação de isômeros *trans* era considerada uma vantagem tecnológica, uma vez que, devido ao maior ponto de fusão em relação

aos correspondentes isômeros *cis*, os isômeros *trans* conferem às gorduras curvas de sólidos desejáveis para aplicações diversas (KARABULUT et al., 2003).

No entanto, o consumo de calorias provenientes de ácidos graxos *trans* (AGT) tem sido associado ao aumento de LDL (*low density lipoprotein cholesterol*) e redução no HDL (*high density lipoprotein cholesterol*), resultando em aumento da relação LDL/HDL plasmática, influenciando adversamente o fator de risco para doença coronariana. Além do aumento de LDL, as dietas ricas em ácidos graxos *trans* podem elevar também as concentrações plasmáticas de triacilgliceróis e de lipoproteína. Desta forma, o consumo elevado de ácidos graxos *trans* pode ser um importante fator de risco para as doenças do coração (BERTOLINO et al., 2006). A elevação em 2% na ingestão de ácidos graxos *trans* pode estar relacionada a um aumento de 0,1 na relação LDL/HDL. Sendo que, um aumento de uma unidade (1,0) nesta relação está associado a elevação em cerca de 53% do risco de doenças cardiovasculares (MARTIN, et al., 2005).

Em relação às gorduras zero e *low trans*, há uma carência de material técnico-científico que aborda a influência da adição dessas gorduras nos parâmetros de cristalização da manteiga de cacau e do chocolate, o que torna esse campo de pesquisa pertinente.

Quast (2008) definiu parâmetros de pré-cristalização para a manteiga de cacau pura e para misturas de manteiga de cacau com gorduras alternativas (cupuaçu, palma e palmiste). A autora, estudando apenas a fase gordurosa, obteve resultados que mostraram a viabilidade do emprego destas misturas na produção de chocolates.

2.6 Fat Bloom

A migração da fase gordurosa para a superfície do chocolate, ou o *fat bloom*, compromete a qualidade visual do produto e, dependendo do avanço da

migração, pode alterar o sabor e a textura (BRIKNELL & HARTELL, 1998; LONCHAMPT & HARTEL 2004). O *fat bloom* aparece como uma película branca sobre a superfície do chocolate, sendo mais visível em chocolates ao leite e amargo, embora também ocorra no chocolate branco. Esse esbranquiçamento torna o chocolate pouco atraente ao consumidor, já que, muitas vezes, pode ser confundido com fungos (GRAEF, 2005).

O mecanismo específico da formação do *fat bloom* não é completamente conhecido e várias teorias foram propostas a fim de explicar este fenômeno. A difusão foi uma hipótese adotada para explicar a migração de gordura da matriz do chocolate (BRIONES et al., 2006). Mas Aguilera et al. (2004) afirmam que a difusão não seria o mecanismo responsável pelo *fat bloom*, mas sim, a movimentação da fração líquida da manteiga de cacau pelos poros existentes entre as partículas devido a forças capilares.

Várias situações podem conduzir ao desenvolvimento do *fat bloom*, principalmente quando o chocolate é temperado inadequadamente e/ou sofre resfriamento muito rápido no túnel. Temperaturas de armazenamento muito elevadas ou flutuantes também causam o *fat bloom* devido ao derretimento e recristalização da manteiga de cacau (BRIKNELL & HARTELL, 1998).

Essas situações geralmente são acompanhadas pela transformação de cristais de manteiga de cacau, da Forma V para VI, assim como pela transformação de uma forma cristalina instável para a Forma V (KINTA & HATTA, 2005).

Métodos para quantificar o *fat bloom* variam desde uma subjetiva análise visual à técnicas quantitativas como calorimetria e imagem por ressonância magnética. Embora a medida da cor seja uma técnica satisfatória para monitorar a formação do *bloom*, esta determinação não detecta possíveis mudanças da microestrutura da superfície do chocolate (BRIONES, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas nos ensaios foram:

-Manteiga de cacau desodorizada (MC) - composta por uma mistura de manteiga de cacau do Brasil (Pará e Bahia) e da Indonésia (proporção da mistura não revelada pelo fornecedor - Barry Callebaut Brasil S/A, Bahia);

-Gordura de cupuaçu (GC) - proveniente do Pará, obtida por prensagem a frio, seguida de filtração em filtro prensa e neutralizada. Classificada como zero *trans*. Fornecida pela empresa Aboissa Óleos Vegetais, São Paulo;

-Gordura CBR de palma (GP) - obtida pelo processo de interesterificação química. Possui baixo teor de ácidos graxos *trans*, sendo classificada como low *trans*, importada da Bélgica pela empresa Fuji Vegetable Oil, Inc.;

-Gordura CBS de palmiste (GK) - produzida pelo processo de interesterificação química, sendo classificada como zero *trans*, fornecida pela empresa Bunge S/A, Santa Catarina.

As amostras foram adquiridas junto às indústrias produtoras/distribuidoras, acondicionadas em frascos plásticos e armazenadas em ambiente climatizado a $23\pm0,5^{\circ}\text{C}$, até o momento do uso.

Para a fabricação do chocolate, além das gorduras, foram utilizados outros ingredientes como açúcar refinado adquirido no comércio local da marca União, líquido de cacau natural (Barry Callebaut Brasil S/A, Bahia), emulsificantes (lecitina de soja, fornecida pela Bunge Alimentos S/A e PGPR- polyglycerol polyricinoleato, fornecido pela Danisco Brasil Ltda, São Paulo) e aroma idêntico ao natural de baunilha fornecido pela Aromax Indústria e Comércio. Os ingredientes foram adquiridos junto aos fornecedores, armazenados em ambiente seco, arejado e livre de odores estranhos.

3.1.1 Caracterização química das gorduras

A caracterização química das gorduras empregadas nos ensaios foi realizada por Quast, (2008), pois as gorduras utilizadas neste estudo foram do mesmo lote usado pela pesquisadora.

As Tabelas 3.1 e 3.2 reproduzem os resultados das análises químicas e composição de triacilgliceróis da manteiga de cacau (MC), gordura de cupuaçu (GC), gordura de palma (GP) e gordura de palmiste (GP), obtidas por Quast, (2008).

Tabela 3.1: Caracterização química das gorduras.

Determinação	MC	GC	GP	GK
Acidez (em %) de ácido oléico)	1,17	0,04	0,04	0,16
Estabilidade oxidativa - 130°C (h)	37,88	4,03	16,75	*
Índice de iodo (cgL/g)	34,19	42,66	30,05	0,64
Índice de peróxido (meqO ₂ /kg)	5,57	6,17	0,60	1,59
Índice de saponificação (mgKOH/g)	194,53	190,70	209,32	229,04
Teor de umidade (%)	0,34	0,32	0,20	0,34

* Não detectado em 48 horas.

Fonte: Quast (2008)

Através da Tabela 3.1 percebe-se que todos os valores dos índices determinados estão de acordo com a legislação RDC 270 para óleos e gorduras (ANVISA, 2007a). Os índices para a manteiga de cacau e a gordura de cupuaçu estão próximos aos encontrados por Luccas (2001).

Tabela 3.2: Composição de triacilgliceróis da manteiga de cacau (MC), gordura de cupuaçu (GC), gordura de palma (GP) e gordura de palmiste (GK) – (% área do cromatograma).

Nº de Carbonos	Triacilgliceróis	MC	GC	GP	GK
C30	CyCLa	---	---	---	0,54
C32	CyLaLa	---	---	---	4,07
C34	CLaLa	---	---	---	4,78
C36	LaLaLa	---	---	---	14,15
C38	LaLaM	---	---	---	5,51
	CyOLa	---	---	---	8,33
C40	LaLaP	---	---	---	14,11
C42	LaMP	---	---	---	20,37
C44	LaMS	---	---	---	11,48
C46	MPP	---	---	0,84	---
	LaOP	---	---	---	8,15
C48	PPP	---	---	3,34	---
	MPO	---	---	1,81	---
C50	POP	15,80	---	---	---
	PliP	4,63	---	---	---
	POP+PliP	---	2,13	---	---
	PPS	---	---	74,97	---
	PPO+PPL	---	---	1,11	---
	MSS	---	---	---	1,53
C52	POS	40,12	---	---	---
	POO	8,61	7,52	---	---
	PSS+POS	---	10,46	---	---
	PSS	---	---	9,13	---
	PSO+POL	---	---	6,44	---
C54	SOS	22,30	27,54	---	---
	SOO	8,54	---	---	---
	SOO+OOO	---	30,28	---	---
	POA+SOO+OOO	---	---	2,36	---
C56	SOA	---	11,87	---	---
	OOA	---	10,20	---	---

Fonte: Quast (2008)

Na Tabela 3.2, observa-se que os triacilgliceróis presentes em maior quantidade na manteiga de cacau são o POS, o SOS e o POP, totalizando 78,22%. Esses triacilgliceróis simétricos são responsáveis pelas características peculiares de cristalização na manteiga de cacau.

A manteiga de cacau estudada, é uma mistura de manteiga de cacau da Bahia, Pará e indonésia, e apresentou um valor de POS de 40,12%. Esse valor é mais alto do que o encontrado na literatura para manteiga de cacau do Brasil (LIPP et al., 2001 e FOUBERT et al., 2004). Isto já era esperado, pois a manteiga utilizada foi uma mistura de manteiga de cacau de outras origens.

A gordura de cupuaçu apresenta maior teor de triacilgliceróis SOO, OOA, SOA e AA. Os três primeiros podem ser responsáveis pelo amolecimento, enquanto o SOA e o OOA podem explicar o maior ponto de fusão da gordura de cupuaçu. Esta gordura praticamente não apresentou POS e POP, dois dos mais importantes triacilgliceróis da manteiga de cacau.

De acordo com os autores Lipp e Anklam (1998) que estudaram gorduras alternativas à manteiga de cacau, as gorduras do tipo GK (gordura de palmiste) contém principalmente os triacilgliceróis do tipo LaLaLa, LaLaM e LaMM. No trabalho publicado por Quast (2008) para a gordura GK os triacilgliceróis encontrados em maior quantidade foram os LaMP, LaLaLa e LaLaP, totalizando 48,63%. No caso da gordura GP (gordura de palma), o conteúdo do triacilglicerol PPS foi o mais alto, 74,97%. Cabe ressaltar que os processos tecnológicos envolvidos na produção dessas gorduras podem modificar a estrutura química e a composição triacilglicerólica dessas amostras.

As curvas representadas na Figura 3.1 (Quast, 2008) apresentam o teor de gordura sólida em função da temperatura da manteiga de cacau, da gordura de cupuaçu (GC), da gordura de palma (GP), da gordura de palmiste (GK) e de uma manteiga de cacau originária da Bahia, que foi utilizada em como referência nos ensaios realizados por Luccas (2001).

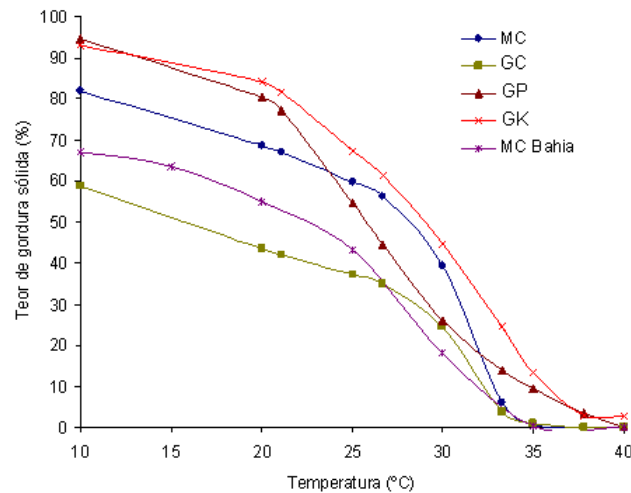


Figura 3.1: Teor de gordura sólida das matérias-primas utilizadas e da manteiga de cacau (MC Bahia) avaliada por Luccas (2001).

Fonte: Quast (2008)

A gordura de cupuaçu, até cerca de 27°C, apresenta o menor conteúdo de sólidos dentre todas as amostras e a partir de 35°C, ela encontra-se completamente fundida. Como consequência esta gordura tem a curva de sólidos bem abaixo das demais. Em toda a faixa de temperatura estudada, a gordura GK apresenta o maior conteúdo de sólidos, seguido pela GP e pela manteiga de cacau. O teor de sólidos da manteiga de cacau supera o da GP apenas nos intervalos de temperatura de 23°C a 33°C. A gordura GP encontra-se completamente fundida somente na temperatura de 40°C enquanto que a GK necessita de valores superiores a 40°C para se liquefazer completamente. Este é um atributo negativo da gordura, pois a presença de sólidos em temperaturas superiores a 35°C é reconhecida como “residual gorduroso” e pode ser detectado durante a degustação de chocolates ou produtos análogos (LUCCAS, 2001).

3.2. Procedimento experimental

3.2.1. Formulação

A Tabela 3.3 apresenta a formulação do chocolate amargo, enquanto que a Tabela 3.4 mostra as composições da fase gordurosa, com as proporções entre a manteiga de cacau e as gorduras alternativas, conforme estudo realizado por Quast (2008). Naquele estudo a proporção limite de gordura de palmiste (GK) adicionada à manteiga de cacau que apresentou adequados resultados foi de 10%, porém na produção do chocolate amargo não foi possível a utilização deste percentual. Com 10% de gordura de palmiste, o chocolate apresentou-se como uma massa altamente viscosa, não sendo possível realizar os ensaios da temperagem, mesmo em tentativas empregando diferentes temperaturas e tempos de cristalização. Todas as proporções apresentadas na Tabela 3.4 se enquadram nos limites estabelecidos pela Resolução nº 264, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2007a).

Tabela 3.3: Formulação do chocolate amargo.

Ingredientes	Formulação(%)
Açúcar	46,47
Liquor de cacau	43,0
Fase gordurosa	10,0
Lecitina	0,3
PGPR	0,2
Aroma	0,03
Teor de gordura total	32

Tabela 3.4: Nomenclatura usada para as misturas com diferentes proporções entre a manteiga de cacau e as gorduras alternativas.

Fase gordurosa	Proporção
F1: MC (manteiga de cacau)	(100%)
F2: MC + GC (manteiga de cacau + gordura de cupuaçu)	(70% +30%)
F3: MC + GP (manteiga de cacau + gordura de palma)	(70% +30%)
F4: MC + GK (manteiga de cacau + gordura de palmiste)	(95% +5%)

3.2.2 Produção do chocolate

O Fluxograma da Figura 3.2 mostra as etapas utilizadas na fabricação dos chocolates.

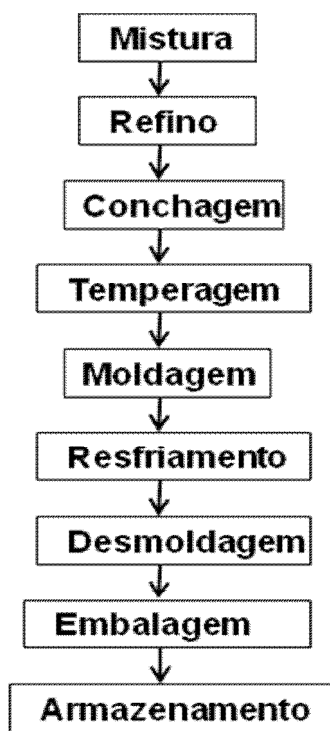


Figura 3.2: Fluxograma do processo de fabricação dos chocolates amargos formulados com diferentes proporções e tipos de gorduras .

Decidiu-se pela produção de chocolates do tipo amargo, isentos de leite, para permitir uma avaliação da influência da mistura binária manteiga de cacau + gorduras alternativas nas propriedades físicas e físico-químicas dos produtos, sem a interferência da gordura de leite. A descrição das condições utilizadas de cada etapa é apresentada a seguir.

3.2.2.1 Mistura

Os ingredientes foram misturados em misturador encamisado da marca INCO (Alemanha), com capacidade para 5 litros, e a temperatura foi mantida a 40°C. Devido às diferentes curvas de sólidos das gorduras, o comportamento de cada formulação de chocolate produzido nesta etapa foi avaliado individualmente. O teor total de gordura (fase gordurosa + parte do licor de cacau) utilizada foi de 16%, para todas as formulações visando a obtenção de uma massa com consistência plástica adequada para ser refinada em moinho de cilindros. O restante do licor foi adicionado na etapa de conchagem. Para todos os ensaios realizados, foram produzidos em sistema de batelada, lotes de 3,5kg de chocolate.

3.2.2.2 Refino

A redução granulométrica da massa foi feita em um moinho de marca DRAISWERK GMBH (Alemanha) composto de três cilindros horizontais de aço e resfriados internamente com água a temperatura entre 20 e 23°C. A distância entre os cilindros foi ajustada para a obtenção de uma massa com tamanho máximo das partículas entre 20 a 25 µm. O monitoramento do tamanho máximo das partículas foi realizado por meio de um micrômetro digital, marca MITUTOYO, com escala de 0 a 25 mm e as amostras foram coletadas de diferentes locais do

refinador. A eficiência dessa etapa do processo foi avaliada pelo tempo de refino, rendimento do processo e tamanho máximo das partículas do produto refinado. O rendimento do refino foi calculado através da relação (massa refinada/massa total), onde o lote refinado foi de 500g para cada ensaio.

3.2.2.3 Conchagem

A conchagem foi realizada em misturador encamisado, marca INCO (Alemanha), com capacidade para 5 kg. Cada batelada de 3,5kg, foi conchada a 70°C, durante 24 horas. O restante do líquido de cacau foi adicionado no início da etapa de conchagem e os emulsificantes e o aroma faltando uma hora para o final do processo.

3.2.2.4 Pré-cristalização ou temperagem

A temperagem foi realizada utilizando-se a metodologia desenvolvida por Quast (2008). Foi empregado um reator de vidro encamisado, com capacidade para 700mL, acoplado a dois banhos termostatizados (Poly Science 9101 e Lauda RC6 CP) para controle das rampas de resfriamento e aquecimento, juntamente com válvulas de fecho rápido (Figura 3.3). As amostras foram agitadas utilizando-se um agitador mecânico digital a uma rotação média de 96rpm, dotado de uma pá construída para esta finalidade. A temperagem foi realizada em uma sala climatizada a $21 \pm 1^\circ\text{C}$.

O chocolate inicialmente foi derretido a 40°C, sendo esta temperatura suficiente para fundir qualquer forma cristalina presente. A massa foi então resfriada até a temperatura de cristalização (T_c) a uma taxa média de $2,0^\circ\text{C}/\text{min}$, adequada para a indução de cristais do Tipo Beta (β), forma considerada estável

para a manteiga de cacau (LUCCAS, 2001). O produto foi mantido nesta temperatura durante um determinado tempo de cristalização (t_c).

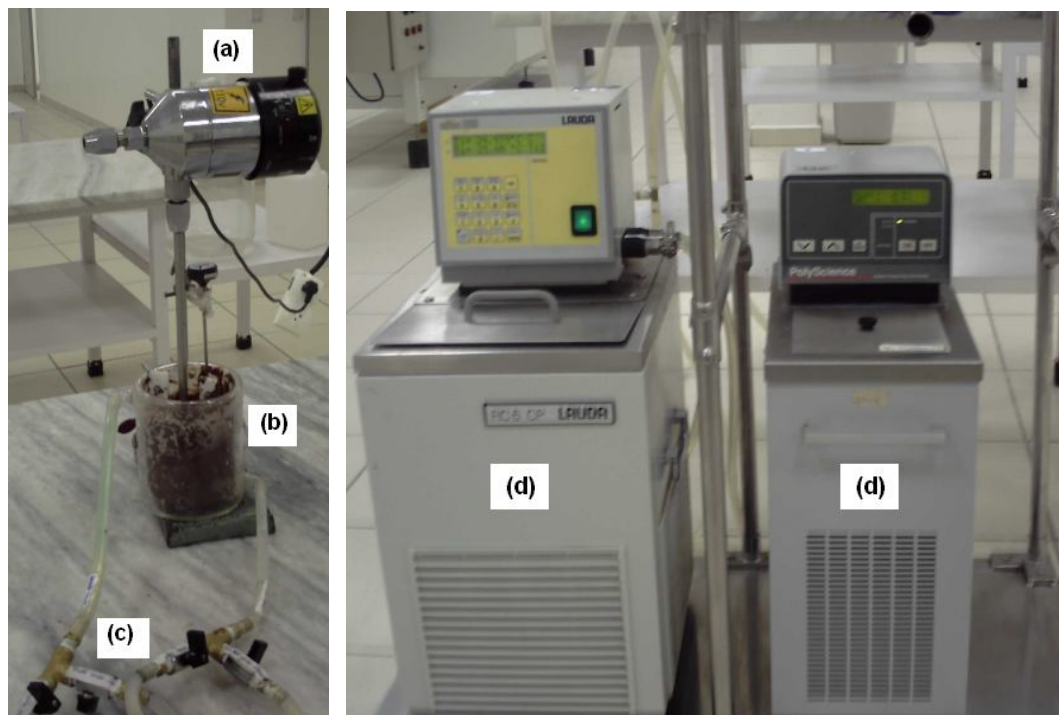


Figura 3.3: Fotos do equipamento utilizado nos ensaios de temperagem do chocolate. (a) agitador mecânico digital, (b) reator de vidro encamisado, (c) válvulas de fecho rápido e (d) banhos termostatizados.

Visando encontrar as melhores condições de cristalização para cada uma das formulações dos chocolates produzidos a partir de manteiga de cacau e misturas com gorduras alternativas, foi adotado um planejamento experimental fatorial. O planejamento experimental foi realizado com duas variáveis independentes, temperatura de cristalização (T_c) e tempo de cristalização (t_c) com três repetições no ponto central, totalizando 7 ensaios. As Tabelas 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 apresentam as temperaturas e os tempos de cristalização codificados e reais, para a manteiga de cacau, manteiga de cacau + gordura de cupuaçu, manteiga de cacau + gordura de palma e manteiga de cacau + gordura de palmiste,

respectivamente. As variáveis dependentes avaliadas foram o índice de temperagem (IT), a tensão de ruptura (*snap test*) e a viscosidade plástica de Casson.

Tabela 3.5: Planejamento experimental dos ensaios de pré-cristalização do chocolate com manteiga de cacau (F1: MC).

Ensaio	T _c codificado (°C)	t _c codificado (min)	T _c real (°C)	t _c real (min)
1	-1	-1	28,0	5,0
2	+1	-1	30,0	5,0
3	-1	+1	28,0	8,0
4	+1	+1	30,0	8,0
5	0	0	29,0	6,5
6	0	0	29,0	6,5
7	0	0	29,0	6,5

Tabela 3.6: Planejamento experimental dos ensaios de pré-cristalização do chocolate com manteiga de cacau + gordura de cupuaçu (F2: MC+GC).

Ensaio	T _c codificado (°C)	t _c codificado (min)	T _c real (°C)	t _c real (min)
1	-1	-1	27,0	5,0
2	+1	-1	29,0	5,0
3	-1	+1	27,0	8,0
4	+1	+1	29,0	8,0
5	0	0	28,0	6,5
6	0	0	28,0	6,5
7	0	0	28,0	6,5

Tabela 3.7: Planejamento experimental dos ensaios de pré-cristalização do chocolate com manteiga de cacau + gordura de palma (F3: MC+GP).

Ensaio	T _c codificado (°C)	t _c codificado (min)	T _c real (°C)	t _c real (min)
1	-1	-1	24,0	3,0
2	+1	-1	26,0	3,0
3	-1	+1	24,0	7,0
4	+1	+1	26,0	7,0
5	0	0	25,0	5,0
6	0	0	25,0	5,0
7	0	0	25,0	5,0

Tabela 3.8: Planejamento experimental dos ensaios de pré-cristalização do chocolate com manteiga de cacau + gordura de palmiste (F4: MC+GK).

Ensaio	T _c codificado (°C)	t _c codificado (min)	T _c real (°C)	t _c real (min)
1	-1	-1	25,0	3,0
2	+1	-1	27,0	3,0
3	-1	+1	25,0	7,0
4	+1	+1	27,0	7,0
5	0	0	26,0	5,0
6	0	0	26,0	5,0
7	0	0	26,0	5,0

Para cada formulação testada os níveis máximos e mínimos de temperatura e de tempo de cristalização utilizados foram definidos por meio de ensaios preliminares e trabalhos descritos na literatura (LUCCAS, 2001; FOURBET et al., 2004; DHONSI e STAPLEY, 2005; QUAST, 2008). Para o chocolate produzido com manteiga de cacau (F1:MC) a faixa da temperatura de cristalização foi restrita de 28 a 30°C. Isto foi necessário porque ensaios preliminares indicaram que T_c acima de 30°C e a utilização de um tempo superior ao de 8,0 minutos comprometiam a qualidade do chocolate temperado e as amostras apresentaram dificuldades no desmolde, inviabilizando o processo. Da mesma forma, para as outras formulações foram realizados ensaios preliminares que indicaram os pontos extremos de temperatura e do tempo de cristalização utilizados durante a temperagem.

3.2.2.5 Moldagem e resfriamento

As amostras temperadas (pré-cristalizadas) foram vertidas em moldes de polietileno com divisões no formato de barras retangulares de 8,2 x 2,5 x 0,7cm, e resfriadas em um túnel de resfriamento. Também foram produzidas amostras de chocolates em moldes de polietileno no formato de barras retangulares de 15x10x1cm, utilizadas na análise sensorial, e amostras em moldes de alumínio com formato cilíndrico e diâmetro de 8cm e altura de 0,5cm para o estudo do *fat bloom*.

O túnel de resfriamento operou com velocidade da esteira de 0,71m/min e velocidades médias do ar de entrada e saída de 54,4m/min e 14,9m/min, respectivamente. Foi utilizada uma temperatura programada na entrada e saída de 18°C e no centro do túnel de 12°C. O tempo de residência das amostras no interior do túnel, em cada ciclo ou passagem era de 12 minutos.

3.2.2.6 Desmoldagem, embalagem e armazenamento

Após a passagem pelo túnel as amostras foram desmoldadas manualmente, embaladas em papel alumínio e armazenadas em temperatura controlada ($23\pm0,5^{\circ}\text{C}$) durante 15 dias, para a complementação da rede cristalina. As amostras submetidas ao estudo de estabilidade ao *fat bloom* forma embaladas com papel plástico que possui uma camada de alumínio internamente.

3.2.3 Ensaios de caracterização dos chocolates

Foram realizados ensaios de caracterização física e química das amostras de chocolate após o refino (diâmetro máximo das partículas), antes da conchagem (teor de umidade) e após a conchagem (teor de umidade, diâmetro máximo das partículas e viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson); após a pré-cristalização (grau de cristalização e viscosidade e limite de escoamento Casson) e nas amostras no estado sólido (tensão de ruptura - *snap test*). As metodologias são apresentadas a seguir.

Granulometria

Para a determinação do tamanho máximo das partículas foi utilizada a metodologia desenvolvida por Luccas (2001). As medições foram realizadas com o uso de um micrômetro digital marca MITUTUYO, com escala de 0-25mm, calibrado antes de cada medida. Para cada amostragem foram tomadas 5 porções de diferentes regiões (aproximadamente 0,15 gramas), sendo cada porção dispersa em óleo mineral puro Nujol (na proporção aproximada de 1:1 em peso), até adquirir uma consistência homogênea. Para cada porção foram realizadas duas repetições, totalizando 10 medidas para cada amostra.

Viscosidade plástica e limite de escoamento de Casson

As medidas viscosimétricas foram realizadas usando um Reômetro digital programável marca Brookfield, modelo RVDVIII*, com adaptador para pequenas amostras para acondicionar o chocolate previamente fundido. A temperatura do sistema era controlada por meio de um banho termostatizado marca BROOKFIELD, modelo TC500. O *spindle* utilizado era do tipo cilíndrico S15 (torque máximo de 90). As rotações do *spindle* foram estabelecidas conforme programação desenvolvida para o reômetro apresentada na Tabela 3.9 (VISSOTTO et al., 1999). As amostras foram coletadas diretamente do reator, após atingir a temperatura de cristalização. Com os valores obtidos, armazenados na memória do equipamento, foram construídas curvas correlacionando a taxa de cisalhamento (D_n) com a tensão de cisalhamento (τ), e os parâmetros de Casson foram calculados através de regressão linear. Foram feitas três determinações para cada amostra analisada.

Tabela 3.9: Programação da rotação do Reômetro Brookfield modelo RVDVIII para determinação de viscosidade e limite de escoamento de Casson.

Tempo (s)	Rotação (rpm)
120	5
120	50
3	100
6	50
15	20
30	10
60	5
30	10
15	20
6	50
3	100

Grau de cristalização – IT

O grau de cristalização ou Índice de Temperagem ou *Temperíndex* (IT) foi medido em um Temperímetro marca Sollich, Alemanha (Figura 3.4).



Figura 3.4: Fotografia do temperímetro utilizado para medir o Índice de Temperagem.

Temperímetros são equipamentos que quantificam o nível de temperagem de chocolates através da curva de solidificação (ou resfriamento). O formato da curva está relacionado à quantidade de calor latente de cristalização liberado durante a solidificação da massa de chocolate no interior do porta-amostra, e por comparação com curvas padrões, tem-se uma indicação do grau de temperagem do produto. Essas curvas são comparadas a modelos como os apresentados na Figura 3.5.

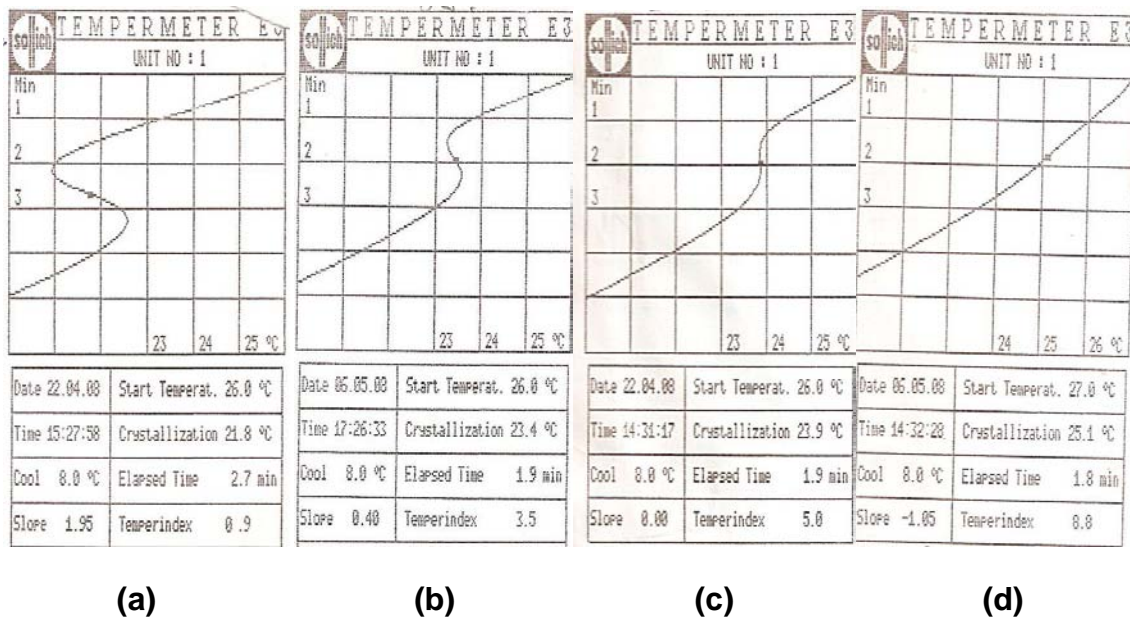


Figura 3.5: Curvas representativas do processo de temperagem obtidas no temperímetro .

A curva (a) representa chocolate subtemperado, (b) chocolate subtemperado, (c) chocolate adequadamente temperado e (d) chocolate sobretemperado.

Tensão de ruptura (*snap test*)

A tensão de ruptura foi determinada por meio de um texturômetro Universal TA-XT2i, da Stable Systems (Inglaterra), com o probe HDP/3PB- THREE POINT BEND RIG. As medidas foram realizadas segundo a metodologia descrita por Jorge et al. (1999) e adaptada por Luccas (2001). O parâmetro avaliado foi a força máxima de ruptura aplicada no centro das barras, expresso em kg_f , valor obtido através do registro da curva força *versus* deformação, conforme exemplo apresentado na Figura 3.6. Foram feitas 10 determinações para cada amostra e os valores finais foram expressos em kg_f por unidade de área da seção transversal, para minimizar efeitos de dimensões das barras.

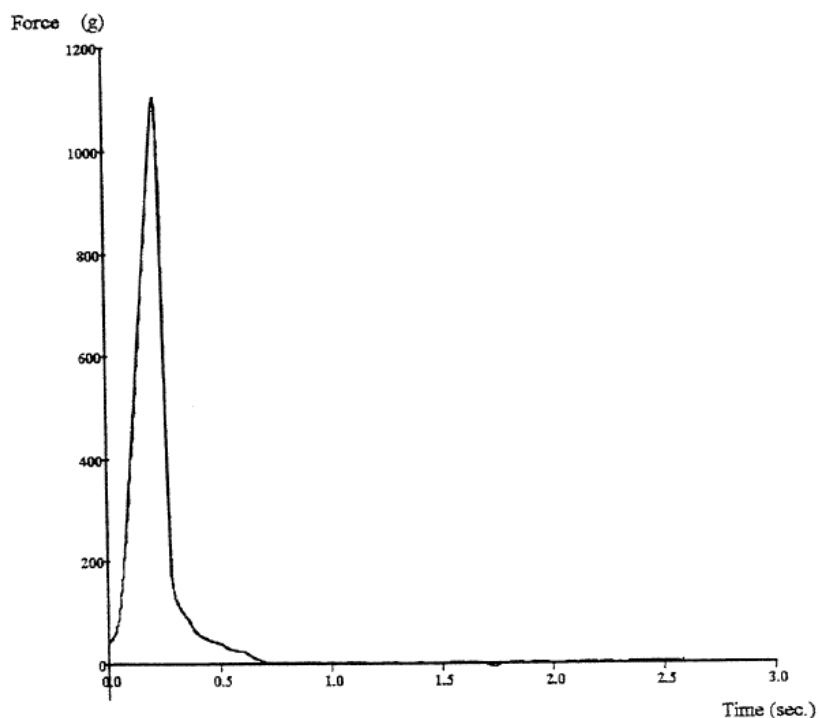


Figura 3.6: Curva típica força x tempo, obtida no texturômetro Universal TA-XT2i.

3.2.5 Análise sensorial

A análise sensorial dos produtos finais foi realizada no CCQA/ITAL-Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL- Campinas). Foi aplicado um teste de aceitabilidade e um teste de comparação múltipla entre as amostras, sendo que a amostra padrão foi o chocolate produzido somente com manteiga de cacau.

3.2.5.1 Teste de aceitabilidade

As amostras F1:(MC), F2:(MC+GC), F3:(MC+GP) e F4:(MC+GK) foram submetidas à avaliação sensorial por um grupo de 52 consumidores de chocolates em geral, sem restrições quanto à idade, ao sexo e à classe social. Detalhes da distribuição desses julgadores está apresentado no Anexo B.

As amostras foram apresentadas de forma monádica seqüencial, com códigos de três números aleatórios e segundo um delineamento de blocos balanceados, disponibilizando-se água mineral para uso entre as amostras. A avaliação foi baseada na aceitabilidade global e em particular do derretimento, do residual gorduroso e do sabor por meio de escalas hedônicas de 9 pontos (9=*gostei muitíssimo*, 5=*não gostei nem desgostei* e 1=*desgostei muitíssimo*), quanto à força necessária para quebrar o chocolate com os dentes (7=*requer muito mais força do que eu gosto*, 4=*do jeito que eu gosto* e 1=*requer muito menos força do que eu gosto*) por meio de escala do ideal de 7 pontos, solicitando-se que fosse especificado o que os consumidores mais gostaram e menos gostaram em cada uma das amostras. As amostras foram avaliadas também por meio da escala de 5 pontos quanto à intenção de compra (5=*certamente compraria*, 3=*talvez comprasse/ talvez não comprasse* e 1=*certamente não compraria*). Foi solicitado aos consumidores para que expressassem o quanto concordam, através de uma escala de 5 pontos (5=*concordo totalmente*, 3=*nem concordo /nem discordo* e 1=*discordo totalmente*), com as seguintes afirmações:

- a) A qualidade do chocolate brasileiro é boa.
- b) A qualidade do chocolate brasileiro diminuiu ao longo dos 5 últimos anos.

A ficha de avaliação está apresentada no Anexo B.

O teste foi conduzido em cabines individuais iluminadas com lâmpadas fluorescentes com a coleta e a análise dos dados realizadas por meio do sistema

computadorizado *Compusense Five* versão 4.8 para avaliação sensorial, sendo os dados submetidos à análise de variância e Teste de Tukey para comparação das médias.

3.2.5.2 Teste de comparação múltipla

As amostras de chocolates F2:(MC+GC), F3:(MC+GP) e F4:(MC+GK) foram avaliadas sensorialmente em relação ao chocolate padrão F1:(MC) quanto à força necessária para quebrar o chocolate com os dentes na primeira mordida, derretimento na boca e existência de residual gorduroso. Utilizou-se uma equipe de 20 julgadores treinados, selecionados quanto à acuidade sensorial conforme a ISO 8586-1 (Mar/1993), utilizando-se as seguintes escalas de Comparação Múltipla de 1 a 7 pontos:

Dureza (força necessária para quebrar o chocolate com os dentes na primeira mordida.

7 = Muito mais dura do que o Padrão (P);

6 = Moderadamente mais dura do que o Padrão (P);

5 = Ligeiramente mais dura do que o Padrão (P);

4 = Não há diferença entre o Padrão (P) e a amostra quanto à dureza;

3 = Ligeiramente menos dura do que o Padrão (P);

2 = Moderadamente menos dura do que o Padrão (P);

1 = Muito menos dura do que o Padrão (P);

Tempo de derretimento

7 = Tempo de derretimento muito maior do que o Padrão (P);

6 = Tempo de derretimento moderadamente maior do que o Padrão (P);

5 = Tempo de derretimento ligeiramente maior do que o Padrão (P);

4 = Não há diferença entre o Padrão (P) e a amostra quanto ao derretimento;

3 = Tempo de derretimento ligeiramente menor do que o Padrão (P);

2 = Tempo de derretimento moderadamente menor do que o Padrão (P);

1 = Tempo de derretimento ligeiramente muito menor do que o Padrão (P);

Residual gorduroso (sensação de gordura que fica na boca)

7 = Residual gorduroso muito maior do que o Padrão (P);

6 = Residual gorduroso moderadamente maior do que o Padrão (P);

5 = Residual gorduroso ligeiramente maior do que o Padrão (P);

4 = Não há diferença entre o Padrão (P) e a amostra quanto ao residual gorduroso;

3 = Residual gorduroso ligeiramente menor do que o Padrão (P);

2 = Residual gorduroso moderadamente menor do que o Padrão (P);

1 = Residual gorduroso muito menor do que o Padrão (P);

Para a avaliação desses três atributos, cada julgador recebeu, além do padrão identificado como tal, quatro amostras codificadas com números aleatórios de três dígitos, sendo o padrão também apresentado codificado entre as amostras.

A apresentação das amostras seguiu um delineamento de blocos completos casualizados. Os testes foram conduzidos em cabines individuais equipadas com o programa *Compusense Five versão 4.8* e com iluminação vermelha para mascarar eventuais diferenças visuais entre as amostras, as quais foram apresentadas em guardanapos de papel.

Os resultados das avaliações dos julgadores que classificaram o padrão codificado entre as amostras com valores da escala iguais a 1, 2, 6 e 7 foram descartados, enquanto os resultados obtidos nos julgamentos corretos (pontuação 3, 4 e 5 da escala para o “padrão” codificado) foram submetidos à análise de

variância e comparação de médias pelo Teste de Dunnett, indicado para comparar amostras com um padrão (ABNT, 1995).

3.2.4 Estudo do *fat bloom*

Definidas as melhores condições de temperagem para cada formulação, foram produzidas amostras de chocolates para avaliação de sua estabilidade em relação à formação do *fat bloom* ao longo do armazenamento. Uma das condições de armazenamento foi a uma temperatura controlada de 23°C, simulando uma situação ideal de estocagem de chocolate em supermercados. A outra condição utilizada foi uma variação cíclica da temperatura de 20°C para 30°C, com períodos de tempo intercalados de 48 horas. As faixas de tempo e temperatura empregadas foram escolhidas através de estudos já publicados (AGUILERA et al., 2004; GRAEF, 2005; BRIONES et al., 2006).

Após o armazenamento a superfície das amostras foi caracterizada através da análise de cor e por Microscopia por Força Atômica.

3.2.4.1 Cor

Para a determinação da cor dos produtos foram utilizadas as amostras de chocolates moldadas em formas de alumínio, com formato e dimensões citados no item 3.2.2.5. A cor dos chocolates produzidos nas diferentes formulações foi determinada usando-se Espectrofotômetro HUNTERLAB/COLORQUEST II. As leituras foram realizadas em sistema CIELAB (L^* , a^* e b^*). Os valores de L^* , a^* e b^* , obtidos para cada amostra foram convertidos em Índice de Brancura (WI) apresentado na Equação 3.1, conforme Lohman & Hartel (1994).

$$WI = 100 - \left[(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2} \right]^{0,5} \quad 3.1)$$

O colorímetro foi calibrado com um padrão branco antes de cada medida. Cada amostra de chocolate foi lida 10 vezes para assegurar que toda a superfície analisada fosse medida. Os testes foram realizados em triplicata, totalizando 30 leituras para cada formulação avaliada.

As leituras de cor iniciaram-se (tempo zero) 15 dias após a produção dos chocolates, sendo que durante este tempo o produto ficou armazenado em câmara sob temperatura controlada, 23°C para equilibrar a formação da rede cristalina. A cor dos produtos foi monitorada durante 90 dias em intervalos de tempo variados.

3.2.4.2 Microscopia por força atômica (AFM)

A microscopia por força atômica consiste em analisar a superfície de uma amostra com uma ponta de prova. A ponta é montada sobre uma alavanca com constante de mola conhecida. Quando a ponta está próxima à superfície da amostra as forças de interação defletem a alavanca. A deflexão da alavanca é medida por um sistema de detecção de posição que envia este sinal para o circuito de realimentação do microscópio. Durante a varredura da amostra, o circuito realiza mudanças na direção ponta-amostra do *scanner*, formando assim, um mapa da topografia da superfície (VICARO, 2002). A Figura 3.7 apresenta um esquema de funcionamento da AFM.

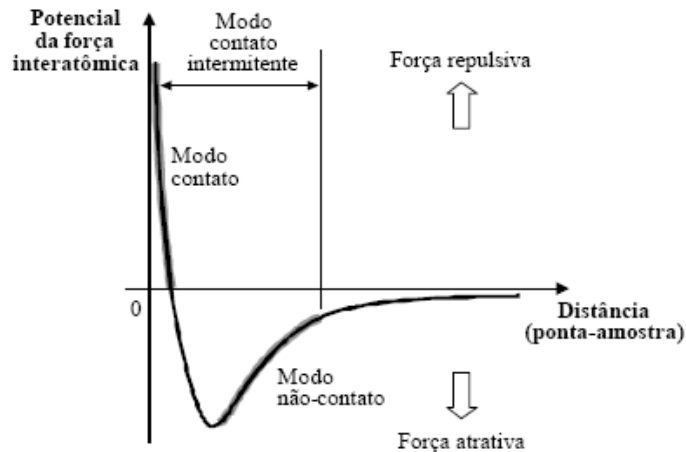


Figura 3.7: Comportamento qualitativo da dependência do potencial da força interatômica com a distância entre a ponta de prova e a superfície da amostra.

Fonte: VICARO, 2002

Em modo não-contato, um sistema faz a alavanca vibrar em uma frequência ($f_0 +$) um pouco maior do que uma de suas frequências de ressonância, f_0 (tipicamente de 50 até 400kHz;) mas muito maior que a frequência de realimentação da topografia (<5kHz), com uma amplitude de dezenas de nanômetros. A amplitude do sinal medido pelo fotodetector, na frequência selecionada, é enviada ao sistema de realimentação do microscópio, conforme pode ser visto na Figura 3.8. Na presença do gradiente de força próximo à superfície da amostra, a nova frequência de ressonância f_{ϕ} é menor do que f_0 (SARID, 1991) e, portanto, ocorre diminuição na amplitude de vibração da alavanca. O sistema de realimentação fixa uma certa diminuição nessa amplitude e com isso a distância (média) entre ponta-amostra é mantida constante. A camada adsorvida sobre as amostras analisadas em ar (ZANGWILL, 1988), não é perfurada nesse modo de operação do AFM, pois a força envolvida é muito menor do que a necessária para tal. Caso a espessura da camada não seja homogênea sobre toda a área varrida, a imagem topográfica não irá corresponder à superfície real da amostra. Contudo, por ter forças de interação bem pequenas, este modo é

preferencialmente utilizado em amostras com superfície muito macias (VICARO, 2002).

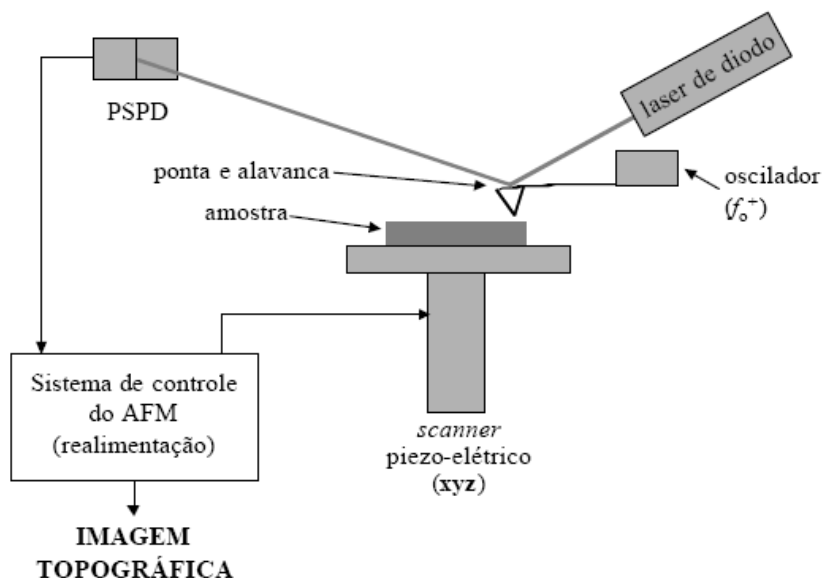


Figura 3.8: Esquema geral da montagem e funcionamento da microscopia por força atômica em modo não-contato. Variações na amplitude da oscilação da alavanca permitem que sejam adquiridas imagens topográficas.

Fonte: VICARO, 2002

As amostras de chocolates das formulações testadas foram submetidas a varredura da superfície e também foi calculado a rugosidade média correspondente. Isto foi feito nos tempos 0 (início), 7, 20 e 42 dias.

O equipamento utilizado foi um bioscópico de microscopia de força atômica (AFM) - Nanoscope IIIAa Controller (Digital Instruments, USA) instalados no IFGW (UNICAMP). Foram feita imagem de áreas de $20 \times 20 \mu\text{m}$ e topografia de superfície de $5 \times 5 \mu\text{m}$. As amostras de chocolates foram cortadas em quadrados de aproximadamente $0,5 \times 0,5 \text{ cm}$. A aspereza ou rugosidade (RMS) do chocolate foi determinada através de um software incluso no equipamento de AFM. O valor de

rugosidade (RMS) é calculado pela Equação 3.2, onde z é a divergência da altura das medidas e N é o número de medidas (LOHMAN & HARTEL, 1994). Para a realização das observações de AFM manteve-se a temperatura da sala controlada ($T \cong 23^\circ\text{C}$) para evitar o derretimento do chocolate e mudança na estrutura da superfície do mesmo.

$$RMS(rugosidade) = \sqrt{\frac{\sum z_i^2}{N}} \quad 3.2)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção dos chocolates

As amostras de chocolate contendo as gorduras alternativas à manteiga de cacau foram obtidas na Planta-Piloto do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Cereais e Chocolates (CEREAL CHOCOTEC), do Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL) – Campinas - SP. A seqüência dos procedimentos utilizados está descrita no Item 3.2.2, tendo sido dada especial atenção para os ensaios de temperagem. Conforme indicado no Item 3.2.2.4, cada uma das 4 formulações foi submetida a 5 condições diferentes de temperagem (sendo 3 repetições do ponto central) a fim de otimizar as condições de operação para cada mistura.

A seguir são descritos aspectos qualitativos no comportamento das diferentes formulações observadas durante as etapas de processamento, complementados, quando possível, com valores comparativos.

4.2 Fabricação da massa do chocolate

a.) Mistura

Nesta etapa, aos ingredientes sólidos foi adicionado um teor total de gordura igual a 16% (10,0% da fase gordurosa e 11,7% do licor de cacau). Cabe ressaltar que a maioria dos chocolates fabricados com manteiga de cacau é produzida com um teor total de gordura no refino de 18% (ITAL, 1998). Ensaios preliminares indicaram, entretanto, que o emprego de gorduras alternativas mudava o comportamento da massa de chocolate e, portanto, neste trabalho optou-se por diminuir este valor. A manteiga de cacau ou a mistura com gorduras

alternativas e o liquor de cacau foram fundidos a temperatura de $40\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ antes de serem adicionados aos demais ingredientes. Os ingredientes foram misturados durante 10 minutos com a temperatura mantida a 40°C , aproximadamente.

Nas Formulações F1:(MC) e F2:(MC+GC), a massa apresentou uma consistência plástica adequada para o refino, com bom desempenho de processo. A massa misturada da Formulação F3:(MC+GP) ficou mais seca e quebradiça, comparada às demais, enquanto que a massa da Formulação F4:(MC+GK) exibiu aparência mais úmida e mais gordurosa.

b.) Refino

Durante o refino, a massa correspondente a Formulação F4:(MC+GK) apresentou um comportamento diferente das demais, havendo dificuldade da passagem da mesma pelos rolos, exibindo uma característica mais gordurosa. Como consequência, formou-se uma camada espessa de massa aderida ao refinador. As demais formulações não apresentaram alterações relevantes durante esta etapa.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de tempo de refino e de rendimento para cada formulação utilizada. Analisando-se esses valores, pode-se perceber que o tempo de refino da Formulação F4:(MC+GK) foi maior e estatisticamente diferente das outras formulações. Pode-se concluir, portanto, que a adição de apenas 5% de gordura de palmiste já altera significativamente o tempo de refino, sendo, portanto, recomendado diminuir a porcentagem de gordura total na etapa do refino para a Formulação F4:(MC+GK).

Tabela 4.1: Tempo de refino e rendimento das formulações utilizadas para a produção do chocolate amargo.

Formulação	Composição	Tempo (s) [*]	Rendimento (%) [*]
F1:(MC)	100%	81,8 ± 2,1 ^a	93,0 ± 1,6 ^{a, b, d}
F2:(MC+GC)	(70% + 30%)	84,0 ± 2,9 ^a	90,6 ± 3,2 ^{a, b}
F3:(MC+GP)	(70% + 30%)	84,2 ± 3,5 ^a	86,0 ± 3,0 ^c
F4:(MC+GK)	(95% + 5%)	106,4 ± 6,8 ^b	95,8 ± 1,3 ^{a, d}

(media ± desvio padrão)

Os valores de uma mesma coluna, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

O rendimento da etapa de refino da Formulação F3:(MC+GP) foi o menor das quatro misturas avaliadas seguido da F2:(MC+GC). Observou-se que na Formulação F3:(MC+GP) a consistência ideal da massa plástica não foi atingida, sendo que, nesse caso, um aumento da porcentagem da fase gordurosa no refino poderia possivelmente melhorar esse rendimento.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados das medidas de diâmetro máximo das partículas após as etapas do refino e após as etapas de conchagem para cada formulação analisada.

O diâmetro máximo das partículas é um parâmetro de controle de processo muito importante na fabricação do chocolate. O diâmetro máximo das partículas das formulações avaliadas variou de 20,30 a 21,50µm após a etapa de conchagem, estando dentro dos padrões de fabricação geralmente adotado nas indústrias (de 20 a 25µm) (LUCCAS, 2001). Na etapa da conchagem ocorreu uma diminuição do diâmetro máximo das partículas devido às forças de cisalhamento que são aplicadas sobre a massa de chocolate durante as 24 horas de processo. As formulações utilizadas não apresentaram diferença significativa entre si com relação a esse parâmetro.

Tabela 4.2: Diâmetro máximo das partículas do chocolate amargo após o refino e a conchagem.

Formulações	Composição	Diâmetro após o refino(μm) [*]	Diâmetro após a concha(μm) [*]
F1:(MC)	100%	22,7 \pm 1,2 ^a	21,5 \pm 1,6 ^a
F2:(MC+GC)	(70% + 30%)	21,6 \pm 0,9 ^a	20,5 \pm 0,8 ^a
F3:(MC+GP)	(70% + 30%)	23,2 \pm 1,5 ^a	20,5 \pm 1,0 ^a
F4:(MC+GK)	(95% + 5%)	23,3 \pm 1,4 ^a	20,3 \pm 0,6 ^a

^{*}(media \pm desvio padrão)

Os valores de uma mesma coluna, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

c.) Conchagem

As formulações refinadas foram submetidas à etapa da conchagem, sendo que, no início, foi adicionado o restante do liquor de cacau, que corresponde a 31,3%. As formulações com as diferentes misturas mostraram um comportamento semelhante entre si durante esta etapa, e que pode ser considerado como adequado.

Na Tabela 4.3 estão apresentados os resultados do conteúdo de umidade após as etapas do refino e da conchagem para cada formulação avaliada.

Tabela 4.3: Conteúdo de umidade das amostras de chocolate amargo após as etapas de refino e conchagem.

Formulações	Composição	Umidade após o refino (%) [*]	Umidade após a conchagem (%) [*]
F1:(MC)	100%	2,77 ± 0,04 ^a	0,88 ± 0,03 ^a
F2:(MC+GC)	(70% + 30%)	2,73 ± 0,03 ^a	0,87 ± 0,04 ^a
F3:(MC+GP)	(70% + 30%)	2,69 ± 0,02 ^a	0,87 ± 0,05 ^a
F4:(MC+GK)	(95% + 5%)	2,73 ± 0,02 ^a	0,96 ± 0,02 ^a

^{*}(media ± desvio padrão)

Os valores de uma mesma coluna, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

O teor de umidade também está diretamente relacionado às condições do processo de fabricação do chocolate. Os baixos valores de umidade apresentados na Tabela 4.3 indicam que a conchagem realizada mostrou uma boa eficiência, confirmando que o tempo de 24 horas foi ideal para uma redução de umidade a níveis desejados (menor que 2%). As formulações avaliadas não apresentaram diferença significativa entre si para o conteúdo de umidade, indicando que o tipo de gordura não influencia esta característica.

Uma forma de avaliar comparativamente o desempenho dessas etapas iniciais de processamento é determinar o comportamento reológico do produto obtido após a conchagem. Assim, a Tabela 4.4 apresenta os resultados da viscosidade e limite de escoamento de Casson para cada formulação utilizada. Estes parâmetros foram determinados em triplicata sob uma temperatura controlada de 40^o±0,5C, antes da etapa da temperagem.

Tabela 4.4: Viscosidade e limite de escoamento de Casson das amostras de chocolate amargo medidas a 40°C.

Formulações	Viscosidade (Pa.s) [*]	Limite de escoamento(Pa)*
F1:(MC)	3,68 ± 0,09 ^a	1,59 ± 0,31 ^a
F2:(MC+GC)	3,47 ± 0,02 ^a	1,56 ± 0,25 ^a
F3:(MC+GP)	3,87 ± 0,07 ^a	1,90 ± 0,29 ^a
F4:(MC+GK)	3,51 ± 0,04 ^a	1,72 ± 0,22 ^a

^{*}(media ± desvio padrão)

Os valores de uma mesma coluna, com a mesma letra, não diferem significativamente entre si (Teste de Tukey a 5% de significância).

A viscosidade é outro parâmetro de controle de processo importante, pois determina condições operacionais de bombas e tubulações por onde o material irá fluir. Os valores de viscosidade e limite de escoamento obtidos nesse estudo são mais altos do que os obtidos por VISSOTTO *et al.* (1999), para diferentes chocolates tipo cobertura comercializados no Brasil. Diversos fatores podem ter influenciado nos resultados, tais como o teor de gordura e emulsificantes das formulações, tamanho máximo das partículas e umidade das amostras analisadas, além das condições de processo utilizadas na fabricação dos chocolates.

4.3 Pré-cristalização ou temperagem dos chocolates

Quast, (2008) em seu estudo sobre o comportamento de gorduras definiu as melhores condições do processo de pré-cristalização apenas para a manteiga de cacau, e tentou aplicar essas mesmas condições otimizadas para outras misturas. Constatou-se, entretanto, que as condições otimizadas de temperagem

para a manteiga de cacau pura não se aplicavam para algumas das misturas de manteiga de cacau com gorduras alternativas. Devido a esse resultado, neste trabalho optou-se em definir os parâmetros adequados de temperagem para cada formulação de chocolate produzido.

O planejamento experimental fatorial teve como variáveis o tempo e a temperatura de cristalização e como respostas o Índice de Temperagem (IT), a tensão de ruptura e a viscosidade plástica de Casson, para todas as amostras de chocolate estudadas.

Para todas as formulações, a taxa de resfriamento foi mantida constante em 2°C/min, e a agitação foi mantida em 96rpm (LUCCAS 2001; QUAST, 2008). A temperatura dos chocolates foi monitorada por meio de um termopar introduzido no centro do reator.

As determinações reológicas foram realizadas a 31°C, com as amostras coletadas no final da etapa de temperagem, isto é, após o aquecimento. O *snap test* foi aplicado em barras de chocolate, conforme descrito no Item 3.2.3, isto é, após a moldagem, resfriamento em túnel, desmoldagem e armazenamento por 15 dias em câmara com temperatura controlada de 23°C. Estas operações pós-temperagem apresentaram comportamento igual para todas as 4 formulações processadas.

A seguir está detalhado o estudo feito com a Formulação F1, isto é, a temperagem de uma massa contendo apenas manteiga de cacau. Os detalhes do estudo com as outras formulações estão apresentados no Anexo A e apenas uma avaliação comparativa está discutida nos Itens 4.3.2 a 4.3.4.

4.3.1 Pré-cristalização ou temperagem das massas de chocolate produzidas pela Formulação F1:(MC)

Os resultados dos ensaios realizados nas condições do planejamento experimental fatorial para a Formulação F1:(MC) estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, obtidos para a Formulação F1:(MC) sob diferentes condições de temperagem.

Ensaio	T _c real(°C)	t _c real(min)	Índice de Temperagem	Tensão de ruptura (kg/cm ²)*	Viscosidade (Pa.s)**
1	28,0	5,0	6,6	2,97	6,92
2	30,0	5,0	0,5	2,65	1,20
3	28,0	8,0	8,8	3,17	7,81
4	30,0	8,0	1,1	2,35	3,50
5	29,0	6,5	5,0	2,82	5,71
6	29,0	6,5	4,9	2,85	6,34
7	29,0	6,5	4,7	2,88	6,14

*Tensão de ruptura de amostras armazenadas por 15 dias a temperatura de 23°C.

**Viscosidade plástica de Casson após temperagem a 31°C.

Os valores do Índice de Temperagem no ponto central (Ensaio 5, 6 e 7) foram próximos entre si: 5,0, 4,9 e 4,7, respectivamente. Esses valores obtidos estão de acordo ao estabelecido para chocolates adequadamente temperados, que é de 5,0 (SOLLICH, 2001). No Ensaio 3 (T=28°C e t=8,0min) obteve-se o maior Índice de Temperagem (IT=8,8), indicando sobre-temperagem do chocolate.

Também ocorreu sobre-temperagem no Ensaio 1 porém em menor extensão ($IT=6,6$). Esta tendência encontrada nesses ensaios é explicada pelo fato deles terem sido realizados a temperatura mais baixa de cristalização, sendo o tempo do Ensaio 3 superior ao do Ensaio 1. A sub-temperagem do chocolate ocorreu nos Ensaio 2 e 4 pois eles foram realizados a uma temperatura de cristalização mais alta.

Os valores de tensão de ruptura para as barras de chocolate contendo apenas manteiga de cacau foram muito semelhantes nas condições de temperagem do ponto central: 2,82; 2,85 e 2,88 kg/cm². As maiores tensões de ruptura correspondem aos Ensaio 1 e 3 que utilizaram a menor temperatura de cristalização (28°C) e as menores tensões de ruptura foram obtidas com o produto cristalizado na temperatura de 30°C. Isso mostra a relação direta entre a tensão de ruptura e o Índice de Temperagem, ou seja, quanto maior este índice maior será a resistência à ruptura.

Pelos resultados apresentados a Tabela 4.5, observa-se que na temperatura de cristalização mais alta (30°C) a viscosidade do chocolate foi mais baixa. Conforme indicado pelos valores do Índice de Temperagem e da tensão de ruptura na Formulação F1:(MC) a maior formação de cristais na forma mais estável ocorreu na temperatura de 29°C ($IT\cong 5,0$), e nessa condição a viscosidade oscilou em torno de 6,0 Pa.s. Os Ensaio 1 e 3 apresentaram os maiores valores de viscosidade, em consequência da formação de uma estruturação mais completa devido a menor temperatura de cristalização (28°C).

Os três parâmetros estudados (Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson) nas condições do ponto central ($T=29$, $t=6,5$ min) apresentaram cada um, indicadores muito adequados de desempenho tecnológico. Essa condição de pré-cristalização é muito diferente da encontrado por Quast (2008) que trabalhando apenas com a gordura, encontrou temperatura de cristalização de 24°C e tempo de cristalização de 8 minutos. A adição de

sólidos de cacau e açúcar à massa de chocolate tende, portanto, a influenciar significativamente esse comportamento.

Os resultados apresentados na Tabela 4.5 foram submetidos a uma análise estatística para precisar condições ótimas de cristalização. Pode-se observar pelo desenvolvimento apresentado a seguir, entretanto, que ela tornou a validar condições próximas ao ponto central como as mais adequadas.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas do Índice de Temperagem para a Formulação F1:(MC), de acordo com o planejamento estatístico.

Tabela 4.6: Análise de variância do Índice de Temperagem para a Formulação F1:(MC).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	50,21	3	16,74	71,88	9,28
Resíduo	0,70	3	0,23		
Falta de Ajuste	0,65	1			
Erro Puro	0,05	2			
Total	50,91	6			

$$R^2 = 0,97; \alpha = 0,05$$

Através da Tabela 4.6, observa-se que o valor de F calculado foi de 71,88. Visto que, para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28, pode-se concluir que a equação matemática é considerada válida e preditiva e está apresentada pela Equação 4.1, com os valores codificados de temperatura e tempo de cristalização. O coeficiente de

regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,97$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Índice de temperagem} = 4,51 - 3,45.(T_c) + 0,70.(t_c) - 0,40.(T_c.t_c) \quad 4.1)$$

Na Tabela 4.7 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para o Índice de Temperagem da Formulação F1:(MC).

Tabela 4.7: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados do Índice de Temperagem da Formulação F1:(MC).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	-3,45	0,0002
Tempo (min)	0,70	0,0005
Temperatura x Tempo (°C.min)	-0,40	0,0117

A análise estatística indicou que as variáveis temperatura (T_c) e tempo de cristalização (t_c) foram estatisticamente significativas nas condições estudadas, com $p < 0,005$. A interação entre a temperatura e o tempo de cristalização não foi estatisticamente significativa no intervalo considerado. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação quadrática, pois a interação desses parâmetros tem-se mostrado importante no processo de pré-cristalização de chocolates.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas da tensão de ruptura para a Formulação F1:(MC), de acordo com o planejamento experimental fatorial.

Tabela 4.8: Análise de variância para a tensão de ruptura para a Formulação F1:(MC).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	0,39	3	0,13	43,12	9,28
Resíduo	0,01	3	0,01		
Falta de Ajuste	0,01	1			
Erro Puro	0,01	2			
Total	0,43	6			

$R^2 = 0,97$; $\alpha = 0,05$

Através da Tabela 4.8, observa-se que o valor de F calculado foi de 43,12. Para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28. Pode-se concluir, portanto, que a equação matemática para a tensão de ruptura da Formulação F1:(MC) é considerada válida e preditiva e está apresentada pela Equação 4.2, com os valores codificados de temperatura e tempo de cristalização. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,97$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Tensão de ruptura} = 2,81 - 0,29.(T_c) - 0,03.(t_c) - 0,13.(T_c.t_c) \quad 4.2)$$

Na Tabela 4.9 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para a tensão e ruptura da Formulação F1:(MC).

Tabela 4.9: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de tensão de ruptura da formulação F1:(MC).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	-0,29	0,0028
Tempo (min)	-0,03	0,2375
Temperatura x Tempo (°C.min)	-0,13	0,0141

Constata-se que apenas a variável Temperatura (°C) apresentou efeito significativo com $p < 0,005$. No entanto, optou-se em considerar as demais variáveis, apesar dos valores de p estarem elevados. Esta escolha deve-se ao fato de que, considerando todas as variáveis, o modelo mostrou ser estatisticamente válido, $R^2 = 0,97$.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas da viscosidade plástica de Casson para a Formulação F1:(MC), de acordo com o planejamento experimental fatorial.

Tabela 4.10: Análise de variância para os resultados da viscosidade plástica de Casson para a Formulação F1:(MC).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	28,30	3	9,43	10,44	9,28
Resíduo	2,70	3	0,90		
Falta de Ajuste	2,49	1			
Erro Puro	0,21	2			
Total	30,99	6			

$R^2 = 0,92$; $\alpha = 0,05$

O teste F realizado pela análise de variância tem como objetivo avaliar a adequação do modelo testando a significância da regressão. Através da Tabela 4.10, observa-se que o valor de F calculado foi de 10,44, e para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28. Com esses valores pode-se concluir que a equação matemática para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F1:(MC) é considerada válida. Mesmo sendo o $F_{\text{calculado}}$ apenas pouco maior que o F_{tabelado} , o coeficiente de regressão mostra que a viscosidade plástica de Casson ajustou-se bem ao modelo matemático sendo de $R^2=0,92$. E calculando-se o erro do modelo com relação as condições reais, encontrou-se um erro de 2%, valor considerado baixo. O modelo estatístico está apresentado pela Equação 4.3.

$$\text{Viscosidade} = 5,37 - 2,50.(T_c) + 0,80.(t_c) + 0,35.(T_c.t_c) \quad 4.3)$$

A Tabela 4.11 apresenta os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F1:(MC).

Tabela 4.11: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de viscosidade plástica de Casson da Formulação F1:(MC).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	-2,50	0,0004
Tempo (min)	0,80	0,0038
Temperatura x Tempo (°C.min)	0,35	0,1599

A análise estatística para a resposta viscosidade plástica de Casson indicou que as variáveis temperatura (T_c) e tempo de cristalização (t_c) foram

estatisticamente significativas nas condições estudadas, com $p < 0,005$. A interação entre a temperatura e o tempo de cristalização não foi estatisticamente significativa. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação quadrática, pois esses parâmetros principais são estatisticamente significativos no processo de pré-cristalização do chocolate.

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam a relação entre o tempo e a temperatura de cristalização com as respostas Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade de Casson, respectivamente, para a Formulação F1:(MC), obtidos através do planejamento experimental fatorial.

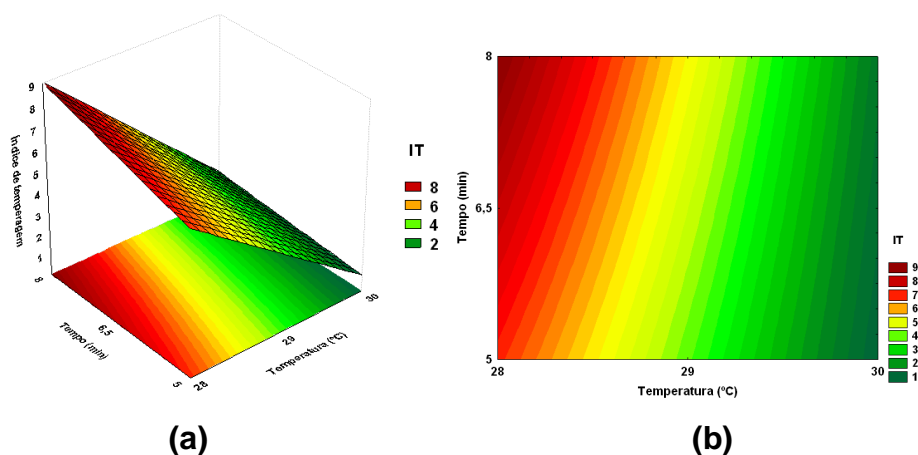


Figura 4.1: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o Índice de Temperagem da Formulação F1:(MC).

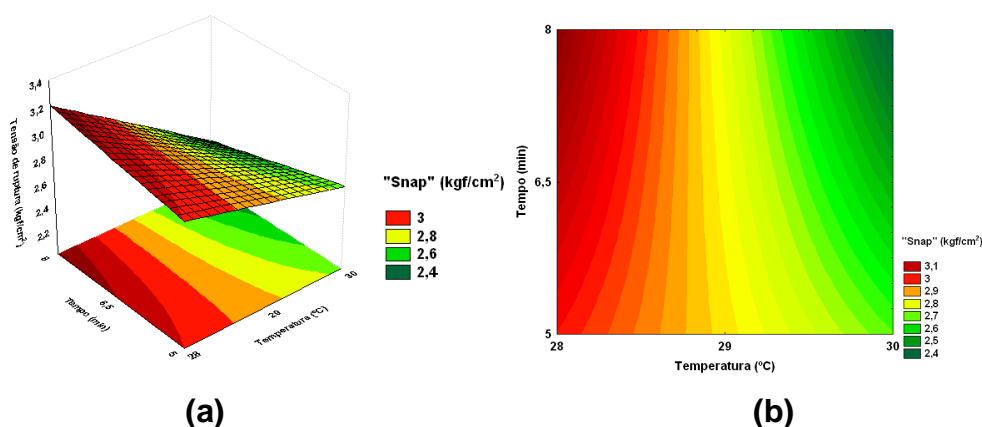


Figura 4.2: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a tensão de ruptura da Formulação F1:(MC).

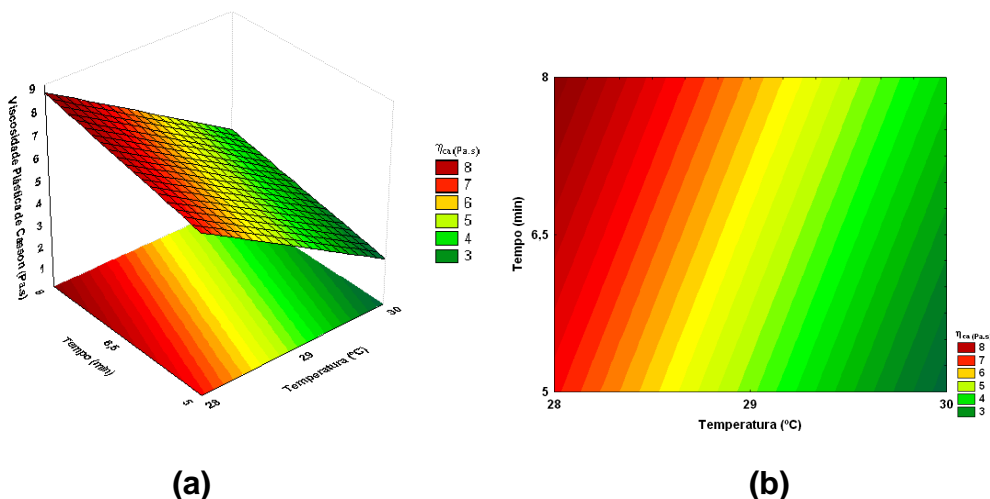


Figura 4.3: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F1:(MC).

Conforme pode ser observado na Figura 4.1 (a) e (b), os valores do Índice de Temperagem para os chocolates considerados adequadamente temperados, entre 5,0 (SOLLICH, 2001), são encontrados com a temperatura de cristalização próxima a 28,8°C no tempo de cristalização de 6,5 minutos, mas também com a temperatura de 29°C e tempo de 7 a 7,5 minutos. Os Índices de Temperagem acima de 6,0 foram encontrados na temperatura inferior ao ponto central (28°C), já na temperatura de cristalização igual a 30°C o chocolate obtido estava sub-temperado.

A Figura 4.2 (a) e (b) indica que os maiores valores de tensão de ruptura do chocolate da Formulação F1:(MC) foram obtidos na temperatura de cristalização de 28°C, com um tempo de cristalização de 8 minutos. Nesta condição, porém, o chocolate encontrava-se sobre-temperado. Pode-se perceber que a variável tempo de cristalização não tem interferência sobre a resposta tensão de ruptura. Com a temperatura de cristalização de 28,8°C e tempo de 7 minutos o valor de tensão de ruptura foi de aproximadamente 2,90 kg_f/cm².

A viscosidade plástica de Casson variou entre 5 e 6 Pa.s na temperatura de cristalização de 28,8 a 29°C no tempo de 7 minutos. Na temperatura mais baixa

(28°C), o chocolate apresentou uma viscosidade em torno de 8,0Pa.s empregando-se um tempo de 8 minutos. Valores mais baixos deste parâmetro são indicados para a fabricação de chocolate, os quais foram a 30°C e menor tempo, porém o chocolate não estava adequadamente temperado, inviabilizando a utilização desta condição.

Baseado nos resultados estatísticos das três respostas avaliadas para a Formulação F1:(MC), a condição otimizada de temperagem desta formulação é a temperatura de 28,8°C e o tempo de 6,5 minutos.

4.3.2 Pré-cristalização ou temperagem das massas de chocolates produzidas pela Formulação F2:(MC+GC)

Os resultados dos ensaios realizados com as condições do planejamento experimental fatorial tendo como variáveis o tempo e a temperatura de cristalização e como respostas o Índice de Temperagem (IT), tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, para a Formulação F2:(MC+GC) estão apresentados na Tabela 4.12 e a análise estatística está apresentada no Anexo A.

Analisando-se a Tabela 4.12 pode-se perceber que os valores do Índice de Temperagem no ponto central, (Ensaio 5, 6 e 7) foram praticamente iguais: 5,1, 5,3 e 5,4. Esses valores obtidos estão próximos ao estabelecido para chocolates adequadamente temperados, que é de 5,0 (SOLLICH, 2001). Nos ensaios realizados com a menor temperatura de cristalização, isto é, Ensaios 1 e 3, obteve-se os maiores Índices de Temperagem (IT= 6,8 e 8,6, respectivamente) o que caracteriza sobre-temperagem do chocolate. A sub-temperagem do chocolate ocorreu nos Ensaios 2 e 4 onde a temperatura de cristalização foi a mais alta.

Tabela 4.12: Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, obtidas para a Formulação F2:(MC+GC) sob diferentes condições de temperagem.

Ensaio	T _c real(°C)	t _c real(min)	Índice de Temperagem	Tensão de ruptura (kg _f /cm ²)	Viscosidade (Pa.s)
1	27,0	5,0	6,8	1,85	6,93
2	29,0	5,0	1,7	1,08	1,00
3	27,0	8,0	8,6	1,82	8,72
4	29,0	8,0	2,6	1,17	5,12
5	28,0	6,5	5,1	1,94	5,72
6	28,0	6,5	5,3	1,93	5,95
7	28,0	6,5	5,4	1,93	6,35

Os resultados estatísticos para a Formulação F2:(MC+GC) encontram-se no Anexo A. O valor do Índice de Temperagem das amostras, considerado adequado para chocolates temperados, é encontrado próximo ao ponto central (28°C). Os Índices de Temperagem tendem a aumentar a temperaturas inferiores ao ponto central (27°C), indicando a formação de muitos cristais. Pode-se concluir, portanto, que para esta variável, a pré-cristalização da Formulação F2:(MC+GC) utilizada nesta pesquisa deve, preferencialmente, ser realizada a temperatura de 28°C.

Observa-se que os valores de tensão de ruptura para a Formulação F2:(MC+GC) foram muito iguais no ponto central: 1,94; 1,93 e 1,93 kg_f/cm², mas inferiores ao da Formulação F1:(MC), devido ao fato da gordura alternativa utilizada, de cupuaçu, ser mais macia do que a manteiga de cacau. As menores tensões de ruptura foram correspondentes aos Ensaio 4 e 2 que utilizaram a

maior temperatura de cristalização (29°C). Os Ensaios 1 e 3 apresentaram os maiores valores de viscosidade, uma tendência coerente, pois a temperatura de cristalização destes ensaios foi a mais baixa (27°C).

A viscosidade plástica de Casson da Formulação F2:(MC+GC) mais alta na menor temperatura e maior tempo de cristalização ($T_c=27^\circ\text{C}$ e $t_c=8\text{min}$), um fator prejudicial às propriedades de escoamento, com futuros reflexos nas etapas de moldagem ou recobrimento.

Através da análise estatística dos resultados o valor do Índice de Temperagem das amostras considerado adequado para chocolates temperados, é encontrado a partir da temperatura de $27,5^\circ\text{C}$ com o tempo de 5 minutos e também a 28°C com tempo de 6,5 minutos. Para a resposta tensão de ruptura da Formulação F2:(MC+GC), verificou-se que o tempo de cristalização não interfere significativamente. Tensões de ruptura entre 1,7 a $1,9\text{kgf/cm}^2$ são encontradas na temperatura de $27,5$ a 28°C . Valores de viscosidade plástica de Casson em torno de 6Pa.s foram encontrados na temperatura de 28°C e tempo de 6,5 minutos. Assim a condição otimizada para a Formulação F2:(MC+GC) é de temperatura de cristalização entre $27,5$ e 28°C no tempo de 6,5 minutos.

Segundo Cohen (2004), que estudou a temperagem de um produto análogo ao chocolate com o emprego de gordura de cupuaçu, os parâmetros ideais de pré-cristalização para esse tipo de produto são: temperatura de cristalização de 28°C e tempo de cristalização entre 4 e 9 min. Os parâmetros de temperagem encontrados neste estudo para a Formulação F2:(MC+GC) são muito próximos aos obtidos por aquela autora.

4.3.3 Pré-cristalização ou temperagem das massas de chocolate produzidas pela Formulação F3:(MC+GG)

Os resultados experimentais tendo como variáveis tempo e temperatura de cristalização e como respostas o Índice de Temperagem (IT), tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, para as amostras obtidas pela Formulação F3:(MC+GP) estão apresentados na Tabela 4.13, e a análise estatística está apresentada no Anexo A.

Tabela 4.13: Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, obtidos para a Formulação F3:(MC+GP) sob diferentes condições de temperagem.

Ensaio	T _c real(°C)	t _c real(min)	Índice de Temperagem	Tensão de ruptura (kg/cm ²)	Viscosidade (Pa.s)
1	24,0	3,0	4,9	2,38	7,43
2	26,0	3,0	1,6	2,02	3,50
3	24,0	7,0	5,2	2,57	8,39
4	26,0	7,0	2,7	2,09	5,37
5	25,0	5,0	3,6	2,24	6,74
6	25,0	5,0	3,8	2,26	7,20
7	25,0	5,0	3,5	2,3	6,85

No ponto central, para os Ensaio 5, 6 e 7 os Índices de Temperagem foram iguais a: 3,6, 3,8, 3,5 respectivamente. Esses valores obtidos estão abaixo do estabelecido para chocolates adequadamente temperados, que é de 5,0

(SOLLICH, 2001), portanto sub-temperados. Nos Ensaios 1 e 3 os valores do IT ficaram próximos do recomendado (4,9 e 5,2, respectivamente), com a utilização de temperatura de cristalização mais baixa (24°C). Observa-se que os valores de tensão de ruptura obtidos para a Formulação F3:(MC+GP) foram os mais elevados nos Ensaios 1 e 3: 2,38 e 2,57kg/cm², respectivamente, na menor temperatura de cristalização utilizada. Os valores obtidos no ponto central estão bem próximos entre si. Pelos resultados apresentados a Tabela 4.15, observa-se que em temperatura de cristalização abaixo de 26°C a viscosidade plástica de Casson é mais alta. Os valores de viscosidade mais altos foram encontrados na temperatura de cristalização de 24°C onde ocorreu a maior formação de cristais estáveis (IT \cong 5,0).

Baseado nos resultados estatísticos os valores do Índice de Temperagem próximos a 5 foram encontrados na temperatura de 24°C em qualquer tempo estudado. Nesta temperatura e no tempo de 7 minutos foram obtidos os maiores valores de tensão de ruptura e de viscosidade. Com uma Temperagem de 3 minutos a 24°C a viscosidade tem um valor mais satisfatório. Os valores ideais de viscosidade são encontrados na temperatura de 26°C e no tempo de 3 minutos, porém o chocolate encontra-se sub-temperado. Através da análise das figuras do Anexo A percebe-se que as condições otimizadas para a Formulação F3:(MC+GP) são temperatura de cristalização de 24,5°C e tempo de cristalização de 7 minutos.

4.3.4 Pré-cristalização ou temperagem das massas de chocolates produzidas pela Formulação F4:(MC+GK)

Os resultados do planejamento experimental fatorial para a Formulação F4:(MC+GP) estão apresentados na Tabela 4.14, e a análise estatística está apresentada no Anexo A.

Tabela 4.14: Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, obtidos para a Formulação F4:(MC+GK) sob diferentes condições de temperagem.

Ensaio	T _c real(°C)	t _c rea (min)	Índice de Temperagem	Tensão de ruptura (kgf/cm ²)	Viscosidade (Pa.s)
1	25,0	3,0	6,3	2,87	9,20
2	27,0	3,0	2,1	2,54	3,50
3	25,0	7,0	7,0	3,06	10,56
4	27,0	7,0	3,3	2,33	4,01
5	26,0	5,0	5,4	2,86	6,32
6	26,0	5,0	5,4	2,80	6,04
7	26	5,0	5,3	2,84	5,74

Os valores do Índice de Temperagem para a Formulação F4:(MC+GK) no ponto central, para os Ensaio 5, 6 e 7 foram próximos entre si, isto é, 5,4, 5,4 e 5,3, respectivamente. Esses valores obtidos são condizentes com o estabelecido para chocolates adequadamente temperados, que é de 5,0 (SOLLICH, 2001). No Ensaio 3 (T=25°C e t=7,0min) obteve-se o maior índice de temperagem (IT=7,0), o que caracteriza sobre-temperagem do chocolate. Também ocorreu sobre-temperagem no Ensaio 1 (IT=6,3). A sub-temperagem do chocolate ocorreu nos Ensaio 2 e 4 onde a temperatura de cristalização foi mais alta.

Observa-se que os valores de tensão de ruptura para a manteiga de cacau foram muito semelhantes no ponto central. As maiores tensões de ruptura foram correspondentes aos Ensaio 1 e 3, que utilizaram a menor temperatura de cristalização (25°C) e as menores tensões de ruptura foram determinadas com o produto obtido na temperatura de cristalização de 27°C, onde também obteve-se a viscosidade mais baixa.

Para esta formulação os melhores valores do Índice de Temperagem são encontrados quando a temperatura varia de 25,5 a 26°C no tempo de 3 minutos e também na temperatura de 26°C com o tempo variando de 5 a 7 minutos. O tempo de cristalização mostrou ser uma variável que não interfere significativamente na resposta tensão de ruptura. Para esta resposta os valores variam entre 2,7 a 2,8kgf/cm² na temperatura de cristalização de 26°C. Nas temperaturas de 25,5 e 26°C a viscosidade plástica de Casson ficou em torno de 6 a 7Pa.s. Dessa forma, as condições otimizadas de pré-cristalização para a Formulação F4:(MC+GK) são temperatura de cristalização de 25,5 a 26°C e tempo de cristalização igual a 5 minutos.

4.3.5 Comparação do efeito da temperagem nas características dos produtos obtidos com as 4 formulações

Os resultados indicam que para cada formulação de chocolate estudada existe uma determinada condição de temperagem adequada. Estes parâmetros foram definidos neste estudo possibilitando o emprego das misturas de gorduras alternativas com manteiga de cacau na produção de chocolates. Os valores otimizados pelo planejamento fatorial estão representados na Tabela 4.15. Essa variação é decorrente da interação entre a manteiga de cacau e as gorduras alternativas empregadas. Segundo Hartel, (1991), a incorporação de triacilgliceróis de outras gorduras dentro da estrutura lipídica da manteiga de cacau tende a retardar o crescimento desses cristais. Dessa forma, a temperatura e o tempo de cristalização são diferentes em relação ao chocolate produzido exclusivamente com manteiga de cacau, necessitando assim de temperaturas mais baixas.

Tabela 4.15: Condições otimizada de temperagem para as formulações F1:(MC), F2:(MC+GC), F3:(MC+GP) e F4:(MC+GK).

Formulação	Temperatura de cristalização(T_c)	Tempo de cristalização (t_c)
F1:(MC)	28,8°C	6,5min
F2:(MC+GC)	27,5°C	6,5min
F3:(MC+GP)	24,5°C	7min
F4:(MC+GK)	25,5°C	5min

A temperatura de cristalização da Formulação F2:(MC+GC) foi apenas 1°C inferior a da Formulação F1:(MC). As condições de temperagem das Formulações F3:(MC+GP) e F4:(MC+GK) mostram-se muito diferentes dos parâmetros da manteiga de cacau, principalmente em relação a temperatura de cristalização (24,5°C e 25,5°C respectivamente). Isto pode ser explicado devido à incompatibilidade química entre os triacilgliceróis destas gorduras. A Formulação F3:(MC+GP) que contém 30% de gordura de palma, necessita de um maior tempo de cristalização (7 minutos). O tempo de cristalização da Formulação F4:(MC+GK) é o mais baixo de todas as formulações avaliadas, indicando que mesmo com apenas 5% de adição da gordura de palmiste o efeito é perceptível.

Quast (2008) em seu estudo de temperagem de misturas de gorduras manteve para a mistura de manteiga de cacau e gordura de cupuaçu (usada na Formulação F2:(MC+GC) e para a mistura de manteiga de cacau e 10% de gordura de palmiste (usada na formulação F4:(MC+GK), porém com adição de 5%) a mesma condição de pré-cristalização da manteiga de cacau pura. Para a mistura de manteiga de cacau com 30% da gordura de palma (que corresponde a Formulação F3:(MC+GP) e para misturas contendo mais de 20% de gordura de palmiste, a autora foi obrigada a intensificar as condições de temperagem ($T_c=23^\circ\text{C}$ e $t_c=10$ min) a fim de obter um produto com uma consistência que permitisse posterior manipulação.

4.4 Análise sensorial

Após definir as condições de temperagem específicas de cada produto (Tabela 4.15) foi realizada uma análise sensorial para a avaliação dos atributos dureza, derretimento, residual gorduroso e sabor global do produto. Esta análise sensorial foi realizada com dois grupos distintos, um grupo de consumidores e outro grupo, formada por uma equipe treinada.

4.4.1 Teste de aceitabilidade

O teste de aceitabilidade foi realizado com um grupo de indivíduos, com potencial de compra (consumidores) para avaliação dos chocolates produzidos com diferentes gorduras. A caracterização do grupo de consumidores recrutado está apresentada no Anexo B.

Os resultados sensoriais obtidos em escala do ideal quanto à aceitabilidade do atributo dureza estão apresentados na Tabela 4.16. Nesta tabela também estão apresentadas as porcentagem de aceitação de *mais intenso que o desejado* (valores de 5 e 4), *ideal* (valor 3) e *menos intenso que o desejado* (valores de 2 e 1) associadas às amostras por meio da escala do ideal quanto à dureza. A Figura 4.4 ilustra os resultados obtidos na avaliação da escala do ideal quanto à dureza e na avaliação da intenção de compra.

Tabela 4.16: Aceitabilidade global e porcentagem de aceitação dos chocolates produzidos em relação ao atributo dureza na avaliação da escala do ideal.

		Amostras			
		Padrão	F2:	F3:	F4:
		F1:(MC)*	(MC+GC)*	(MC+GP)*	(MC+GK)*
Global		(4,9±0,7) ^a	(4,0±0,7) ^b	(3,7±0,7) ^c	(4,8 ± 1,0) ^a
	Mais duro (%)	(69,2±2,3) ^a	(17,3±0,5) ^b	(5,8±0,8) ^c	(57,7±1,6) ^d
Aceitabilidade	Desejável (%)	(30,8 ±1,2) ^a	(67,3±2,6) ^b	(63,5±2,2) ^b	(38,5±1,2) ^d
	Menos duro (%)	(0,2±0,1) ^a	(15,4±0,9) ^b	(30,7±1,2) ^c	(3,8±0,7) ^d

Em cada linha, valores seguidos de letras distintas diferem estatisticamente entre si ao nível de erro de 5%.

* Valores expressos como (média ± desvio-padrão).

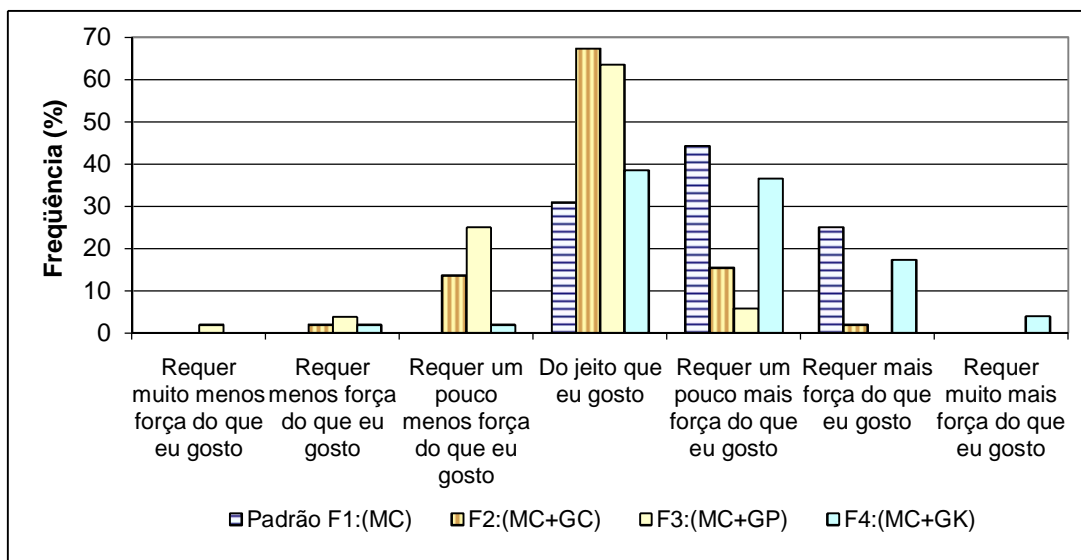


Figura 4.4: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores para as amostras quanto à dureza ideal.

Quanto à avaliação da dureza do chocolate feita através da escala do ideal, a Formulação F2:(MC+GC) com média correspondente a *força necessária*

para quebrar o chocolate com os dentes na primeira mordida é do jeito que eu gosto, é significativamente diferente das demais amostras. A gordura de cupuaçu empregada nesta formulação é mais macia que a manteiga de cacau, e a mistura destas, gera um produto adequado quanto ao perfil de dureza da primeira mordida para o grupo de consumidores. As Formulações padrão F1:(MC) e F4:(MC+GK), com médias próximas a *requer um pouco mais força do que eu gosto* não diferiram entre si, fato que pode ser explicado, pela composição da Formulação F4:(MC+GK) que possui apenas 5% de gordura de palmiste, não interferindo na percepção do consumidor. Observando-se a Figura 3.1 pode-se perceber que a curva de sólidos da gordura de palmiste é muito próxima da manteiga de cacau. A Formulação F3:(MC+GP), com média situada entre *a força necessária para quebrar o chocolate com os dentes na primeira mordida é do jeito que eu gosto* e *requer um pouco menos força do que eu gosto* foi significativamente diferente ao nível de erro de 5% das demais amostras. Nesta formulação, a quantidade de 30% de gordura de palma adicionada interfere na percepção do consumidor, deixando o produto mais macio em relação ao atributo dureza da primeira mordida.

De forma geral, as Formulações F3:(MC+GP) e F2:(MC+GC) obtiveram maiores percentuais julgando a dureza ser desejável, 63,5% e 67,3%, respectivamente. As Formulações F1:(MC) e F4:(MC+GK) obtiveram maiores percentuais julgando as mesmas mais duras do que o desejável, 69,2% e 57,7%, respectivamente.

Os resultados quanto à avaliação global, sabor, derretimento e residual gorduroso, bem como da escala de intenção de compra são apresentados na Tabela 4.17. Na Tabela 4.18 são apresentadas as porcentagens de aceitação (valores de 9 a 6), indiferença (valor 5) e rejeição (valores de 4 a 1) associadas às amostras por meio das escalas hedônicas utilizadas, as porcentagens de intenção de compra positiva (valores 5 e 4), indiferença (valor 3) e intenção de compra negativa (valores 2 e 1). As Figuras de 4.5 a 4.9 ilustram os resultados obtidos na avaliação da escala hedônica, da aceitabilidade de modo global e em particular do

sabor, do derretimento e do residual gorduroso, e na avaliação da intenção de compra.

Tabela 4.17: Aceitabilidade dos atributos avaliados sensorialmente e intenção de compra para os chocolates produzidos, obtidos pela escala hedônica.

Aceitabilidade	Amostras			
	Padrão F1:(MC)*	F2:(MC+GC)*	F3:(MC+GP)*	F4:(MC+GK)*
Derretimento	(6,0 ± 1,3) ^b	(6,5 ± 1,4) ^{ab}	(6,7 ± 1,4) ^a	(6,3 ± 1,3) ^{ab}
Residual gorduroso	(6,1 ± 1,4) ^a	(5,8 ± 1,6) ^a	(5,8 ± 2,0) ^a	(5,8 ± 1,7) ^a
Sabor	(5,9 ± 1,8) ^a	(5,9 ± 1,6) ^a	(5,3 ± 2,2) ^a	(5,3 ± 2,0) ^a
Avaliação global	(5,9 ± 1,7) ^a	(5,9 ± 1,6) ^a	(5,6 ± 2,1) ^a	(5,5 ± 2,0) ^a
Intenção de compra	(3,0 ± 1,3) ^a	(3,0 ± 1,1) ^a	(2,7 ± 1,1) ^a	(2,7 ± 1,2) ^a

Em cada linha, valores seguidos de letras distintas diferem estatisticamente entre si ao nível de erro de 5%*.

* Valores expressos como (média ± desvio-padrão).

Verifica-se pelos valores da Tabela 4.17 que não houve diferença significativa entre as amostras quanto aos atributos de aceitabilidade de modo global e em particular do sabor e do residual gorduroso, sendo que todas obtiveram médias entre *nem gostei nem desgostei* e *gostei pouco* na escala empregada na avaliação. Quanto à avaliação da intenção de compra, também não houve diferença significativa entre as amostras, todas ficaram próximas de *talvez compraria talvez não compraria*.

Na avaliação da aceitabilidade quanto ao derretimento, a Formulação F3:(MC+GP) com média próxima a *gostei*, foi mais bem aceita do que a Formulação Padrão F1:(MC). A formulação elaborada somente com manteiga de cacau teve o menor índice de rejeição em relação ao residual gorduroso, enquanto que a Formulação F3:(MC+GP) apresentou rejeição de 27,0%.

Tabela 4.18: Porcentagens de aceitação, indiferença e rejeição dos atributos avaliados e porcentagem de intenção de compra positiva, indiferença e negativa.

Aceitabilidade		Amostras			
		Padrão F1:(MC)	F2:(MC+GC)	F3:(MC+GP)	F4:(MC+GK)
Derretimento	Aceitação (%)	73,1	84,5	86,6	78,8
	Indiferença (%)	11,5	3,9	1,9	9,6
	Rejeição (%)	15,4	11,6	11,5	11,6
Residual gorduroso	Aceitação (%)	71,1	67,2	71,1	65,4
	Indiferença (%)	17,3	13,5	1,9	11,5
	Rejeição (%)	11,6	19,3	27,0	23,1
Sabor	Aceitação (%)	67,3	71,1	65,3	59,5
	Indiferença (%)	7,7	7,7	1,9	7,7
	Rejeição (%)	25,0	21,2	32,8	32,8
Global	Aceitação (%)	73,1	69,2	67,4	63,4
	Indiferença (%)	5,8	9,6	1,9	7,7
	Rejeição (%)	21,1	21,2	30,7	28,9
Intenção de compra	Positiva (%)	42,3	32,7	21,2	28,9
	Indiferença (%)	13,5	36,5	36,5	36,5
	Negativa (%)	44,2	30,8	42,3	40,4

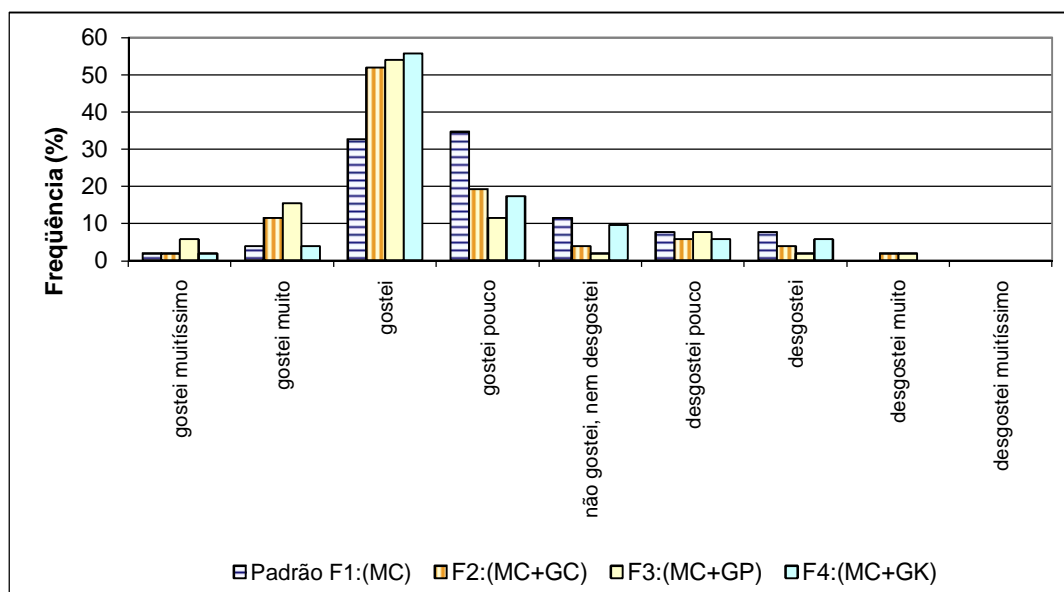


Figura 4.5: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à aceitabilidade do derretimento.

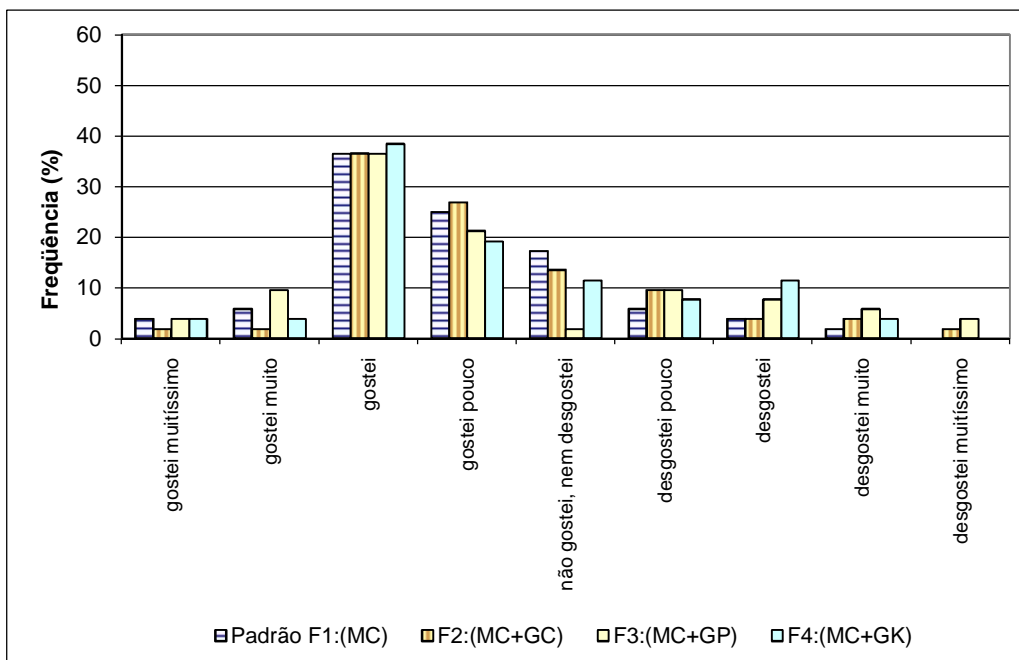


Figura 4.6: Distribuição em freqüência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à aceitabilidade do residual gorduroso na boca.

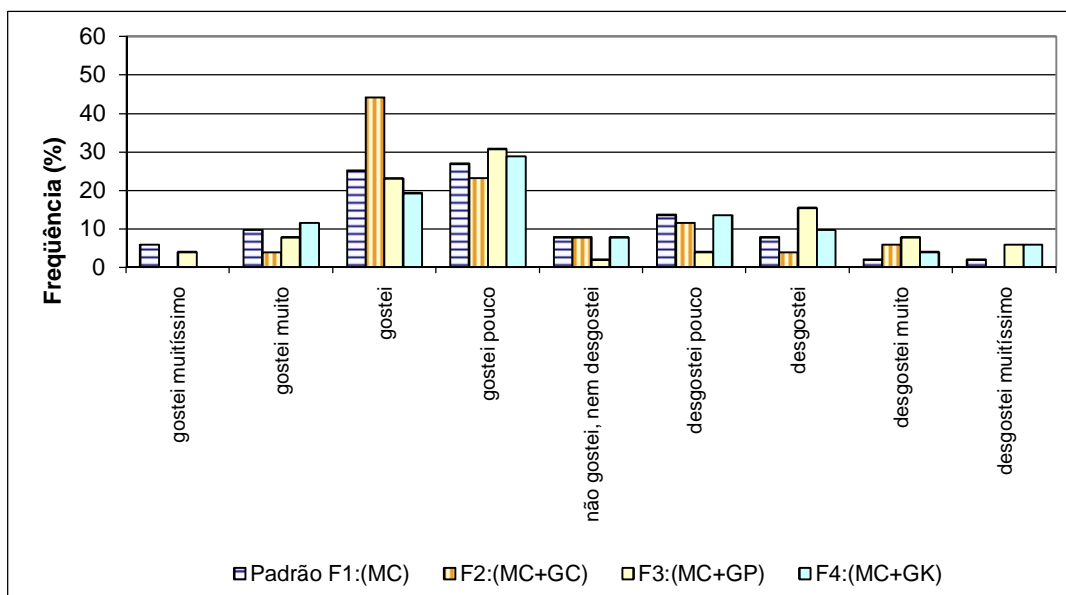


Figura 4.7: Distribuição em freqüência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à aceitabilidade do sabor.

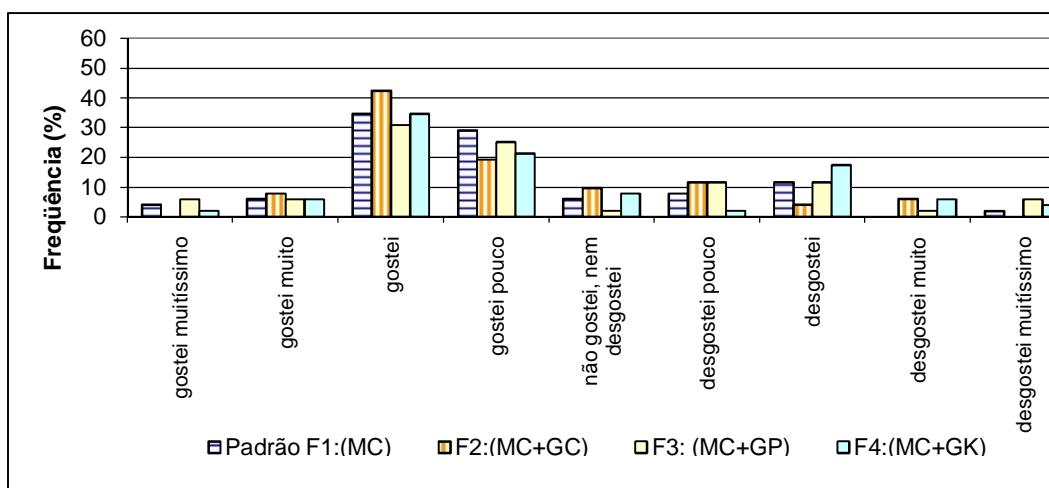


Figura 4.8: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à aceitabilidade de modo global.

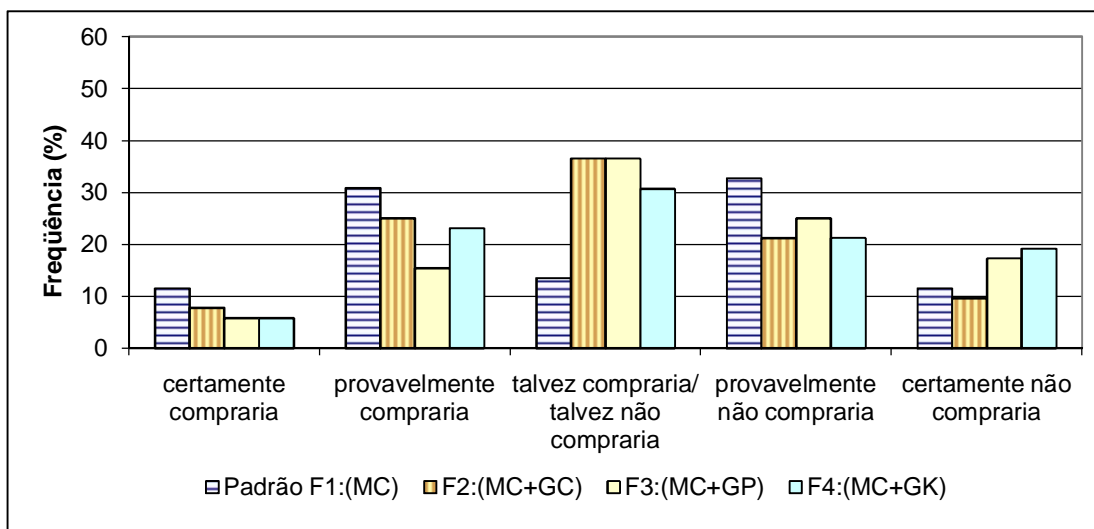


Figura 4.9: Distribuição em frequência dos valores da escala atribuídos pelos consumidores as amostras quanto à intenção de compra.

Na Tabela 4.18, verifica-se que o padrão F1:(MC) obteve os maiores percentuais de aceitação quanto à avaliação de modo global e do sabor de 73,1% e 67,3%, respectivamente, e a amostra mais próxima do padrão quanto à esses dois atributos analisados foi a F2:(MC+GC), com 69,2% e 71,1%,

respectivamente. Quanto à avaliação do derretimento, as Formulações F3:(MC+GP) e F2:(MC+GC) obtiveram os maiores percentuais de aceitação, 86,6% e 84,5%, respectivamente. Quanto à avaliação do residual gorduroso, as Formulações padrão F1:(MC) e F3:(MC+GP) obtiveram 71,1% de aceitação. A Formulação padrão F1:(MC) foi a que obteve maior percentual de intenção de compra positiva com 42,3%, seguido da F2:(MC+GC) com 32,7%.

Na Tabela 4.19, são apresentadas as respostas dos consumidores para as afirmativas quanto à qualidade do chocolate.

Tabela 4.19: Respostas dos consumidores a duas afirmativas quanto à qualidade do chocolate.

Afirmativa	Escala	Citações (%)
A qualidade do chocolate brasileiro é boa.	Concordo totalmente	26,9
	Concordo em parte	55,8
	Nem concordo, nem discordo	5,8
	Discordo em parte	9,6
	Discordo totalmente	1,9
A qualidade do chocolate brasileiro diminuiu ao longo dos 5 últimos anos.	Concordo totalmente	3,9
	Concordo em parte	23,1
	Nem concordo, nem discordo	32,7
	Discordo em parte	28,9
	Discordo totalmente	11,5

Na Tabela 4.19 observa-se que a maioria dos consumidores, 82,7%, concordou com a afirmativa a *qualidade do chocolate brasileiro é boa*, 32,7% nem concordou, nem discordou com a afirmativa a *qualidade do chocolate brasileiro*

diminuiu ao longo dos 5 últimos anos, 27,0% concordou e 40,4% discordou desta última afirmativa. A partir destes resultados, pode-se concluir que o consumidor de chocolates brasileiro gosta do produto nacional. Em 2005 entrou em vigor a Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro, da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) que permite a utilização de gorduras alternativas na produção de chocolates, o que impulsionou o emprego destas gorduras pelos fabricantes de chocolates nacionais. Pela análise da Tabela 4.21, 40,4% dos consumidores avaliados não percebeu esta mudança no chocolate, pois aparentemente, para estes consumidores a adição das gorduras alternativas não interfere na qualidade do produto final.

4.4.2 Teste de comparação múltipla

Os valores médios obtidos para os julgamentos corretos, isto é, cujo padrão codificado foi corretamente identificado na avaliação sensorial das amostras, são apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20: Valores médios obtidos na avaliação sensorial quanto à dureza, derretimento e residual gorduroso das formulações de chocolate produzidas com gorduras alternativas em relação ao padrão F1:(MC).

Atributo	Amostras			
	Padrão F1:(MC)	F2:(MC+GC)	F3:(MC+GP)	F4:(MC+GK)
Dureza	4,1 ± 0,5 ^a	2,6 ± 0,7 ^b	2,0 ± 0,9 ^b	3,8 ± 1,3 ^a
Derretimento	4,1 ± 0,5 ^a	4,1 ± 1,5 ^a	3,4 ± 1,6 ^a	3,8 ± 1,1 ^a
Residual gorduroso	4,1 ± 0,4 ^a	4,6 ± 1,1 ^a	4,7 ± 1,2 ^a	4,3 ± 0,7 ^a

Valores expressos como média \pm desvio-padrão dentre 19 julgamentos corretos (pontuação 3, 4 e 5 da escala para o padrão codificado). Médias seguidas de letras diferentes do padrão codificado, na mesma linha, diferem estatisticamente do padrão ao nível de erro de 5%.

Com base na análise da Tabela 4.20, quanto à dureza, verifica-se que as Formulações F3:(MC+GP), com média correspondente à *moderadamente menos dura do que o padrão*, e F2:(MC+GC), com média entre *moderadamente menos dura do que o padrão* e *ligeiramente menos dura do que o padrão* foram significativamente diferentes ao nível de erro de 5% do padrão. A Formulação F4:(MC+GK) com média próxima a *não há diferença entre o padrão* F1:(MC) e esta quanto à dureza não foi significativamente diferente do padrão F1:(MC).

Quanto ao derretimento e ao residual gorduroso, as Formulações F2:(MC+GC), F3:(MC+GP) e F4:(MC+GK) não foram significativamente diferentes do padrão F1:(MC) ao nível de erro de 5%. Com relação ao derretimento, obtiveram médias entre *não há diferença entre o padrão* e *a amostra quanto ao derretimento* e *tempo de derretimento ligeiramente menor do que o padrão*. Quanto ao residual gorduroso, obtiveram médias entre *não há diferença entre o padrão* e *a amostra quanto ao residual gorduroso* e *residual gorduroso ligeiramente maior do que o padrão*.

Para o teste de comparação múltipla, realizado com julgadores treinados, pode-se concluir que entre as formulações avaliadas não ocorreu diferença significativa quanto aos atributos sensoriais analisados. O consumidor do produto final não percebe de forma evidente a adição de gorduras alternativas ao chocolate.

4.5 Estudo do *fat bloom*

A migração de gordura e recristalização na superfície do chocolate, ou *fat bloom*, é considerado um defeito na fabricação do chocolate. Neste trabalho, as amostras de chocolate produzidas foram submetidas a ciclos com variação de temperatura para favorecer a formação do *bloom*, para avaliação do comportamento de cada fase gordurosa empregada.

As quatro formulações estudadas foram pré-cristalizadas, utilizando-se as condições otimizadas da temperagem (Tabela 4.15), e avaliadas quanto ao desenvolvimento de *fat bloom*. Todas as amostras foram submetidas a ciclos com variação de temperatura (20-30°C), com duração de 48 horas entre os ciclos. Complementando, também foi realizado um ensaio no qual as amostras de chocolates foram armazenadas em câmaras com temperatura controlada, mantida a $23 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

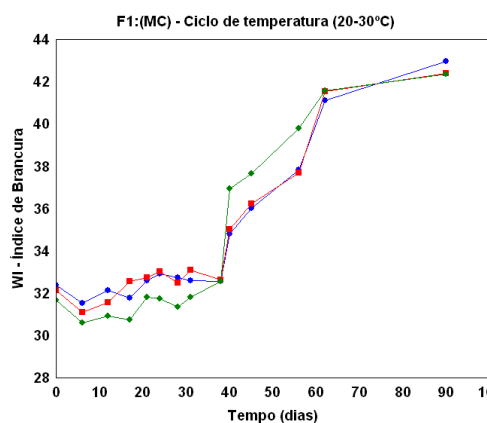
Transcorridos 20 dias dos ensaios as amostras da Formulação F3:(MC+GP) que estavam armazenadas sob ciclos de temperatura já estavam apresentando um fino filme branco em sua superfície. Estas amostras com o passar dos dias ficaram totalmente cobertas pela camada esbranquiçada e no final dos ensaios foram as que apresentaram a mais volumosa formação de *bloom*. Nas amostras produzidas com as Formulações F1:(MC) e F4:(MC+GK) pode-se perceber a presença de pequenas manchas brancas após 50 dias de armazenamento sob ciclos de temperatura e com 90 dias, a formação de *fat bloom* era evidente, porém bem menos intensa que a Formulação F3:(MC+GP). Os chocolates elaborados com gordura de cupuaçu F2:(MC+GC) não apresentaram nenhuma formação visível de *fat bloom*.

No armazenamento sob temperatura uniforme, somente as amostras obtidas com a Formulação F3:(MC+GP) apresentaram uma finíssima camada branca após 50 dias. Em nenhuma das outras amostras surgiram regiões com pontos esbranquiçados, que indicassem o desenvolvimento do defeito *fat bloom*.

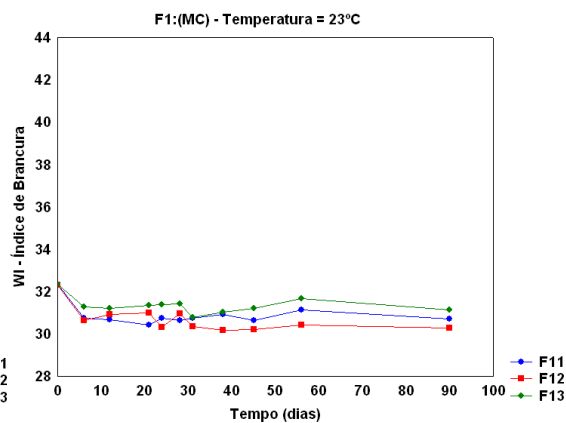
4.5.1 Cor da superfície das amostras

O objetivo da determinação de cor neste trabalho foi tentar correlacionar as variações de índices de luz refletida com o desenvolvimento do *fat bloom*. As Figuras 4.12 a 4.15 apresentam os resultados do Índice de Brancura (WI – *Whiteness Index*) das Formulações F1:(MC), F2:(MC+GC), F3:(MC+GP) e F4:(MC+GK), submetidas à ciclos de temperaturas e armazenadas a temperatura controlada ($T=23^{\circ}\text{C}$) durante 90 dias. Para permitir uma avaliação mais abrangente de possíveis variações experimentais nas medições, as curvas correspondentes à leitura da cor das três amostras (cada curva corresponde a uma amostra da triplicata) de cada formulação estão apresentadas nas Figuras 4.10 a 4.13.

Uma comparação visual qualitativa entre as figuras confirma as observações subjetivas feitas durante o ensaio: o Índice de Brancura permanece praticamente constante nas amostras armazenadas sob temperatura uniforme, e o comportamento das amostras contendo cupuaçu é muito mais estável do que as outras formulações, quando estocados sob ciclos de temperatura diferente.



(a)



(b)

Figura 4.10: Índice de brancura x tempo de armazenamento de amostra da Formulação F1:(MC), (a) sob ciclos de temperatura e (b) sob temperatura constante.

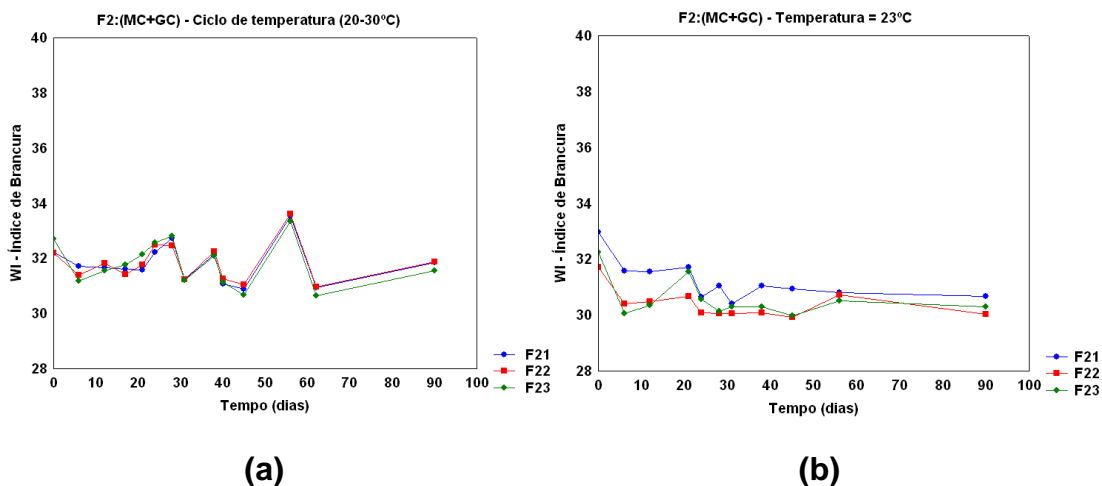


Figura 4.11: Índice de brancura x tempo de armazenamento de amostra da Formulação F2:(MC+GC), (a) sob ciclos de temperatura e (b) sob temperatura constante.

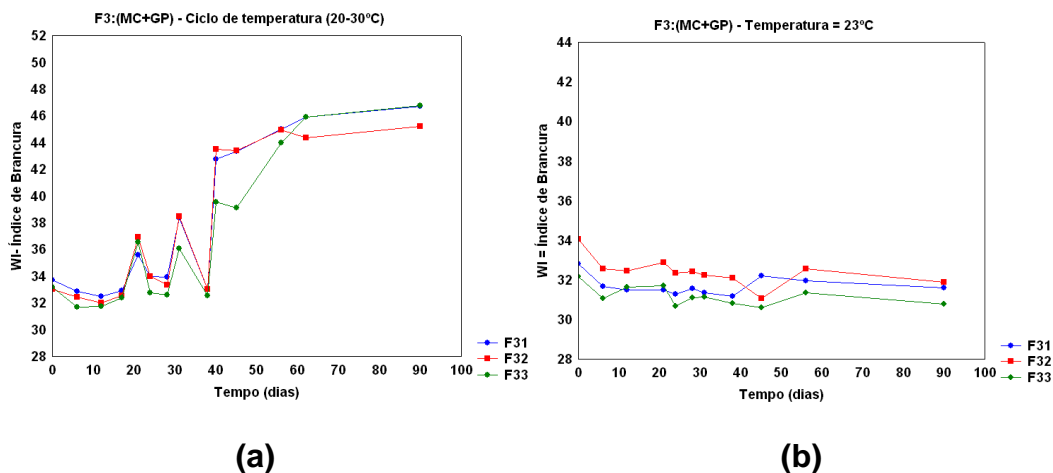


Figura 4.12: Índice de brancura x tempo de armazenamento de amostra da Formulação F3:(MC+GP), (a) sob ciclos de temperatura e (b) sob temperatura constante.

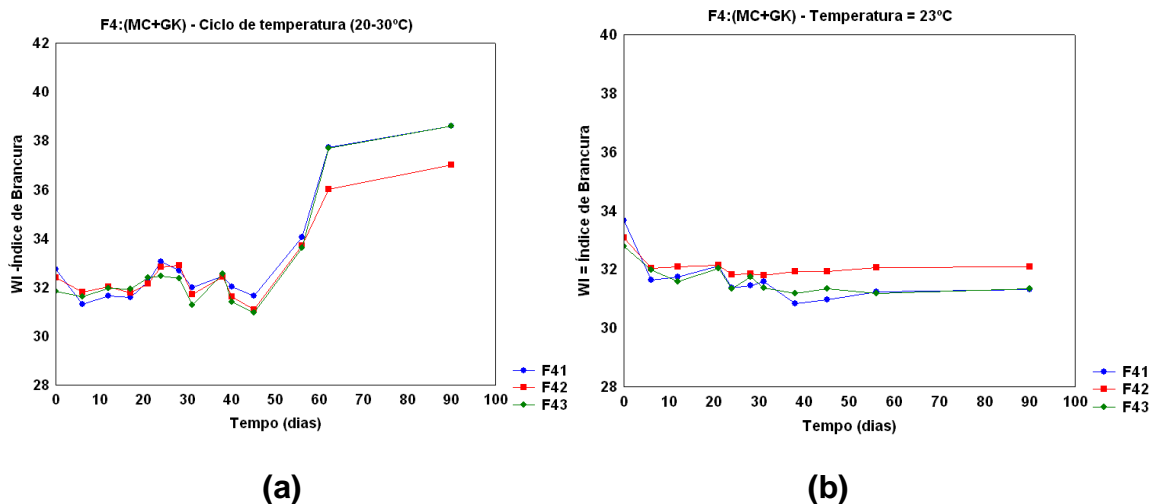


Figura 4.13: Índice de brancura x tempo de armazenamento de amostra da Formulação F4:(MC+GK), (a) sob ciclos de temperatura e (b) sob temperatura constante.

Uma análise das Figuras 4.10 a 4.13 indica que o Índice de Brancura inicial variou de 32 a 34 em todas as mostras armazenadas sob ciclos de temperatura. Todas as formulações mantiveram uma média do WI em torno deste valor por pelo menos 40 dias. Após esse período ocorreu um aumento exponencial do Índice de Brancura em todos os chocolates que foram submetidos ao ciclo com variação da temperatura com exceção dos produtos feitos com a Formulação F2:(MC+GC). A Formulação F2:(MC+GC) apresentou uma surpreendente estabilidade em relação a formação do *fat bloom*, indicando que o emprego da mistura manteiga de cacau + gordura de cupuaçu tem o potencial de retardar o aparecimento do *fat bloom*.

A variação do Índice de Brancura das amostras feitas com a Formulação F4:(MC+GK) é menos acentuada do que o padrão, F1:(MC), feito apenas com manteiga de cacau. Por outro lado, a Formulação F3:(MC+GP) apresentou os maiores valores do Índice de Brancura, como pode ser observado na Figura 4.12

(a). Essas medidas do WI confirmam que a mistura de manteiga de cacau com gordura de palma não apresenta boa estabilidade ao aparecimento do *fat bloom*.

Bricknell & Hartel (1998) em estudo sobre o aparecimento do *fat bloom* em chocolates produzidos com manteiga de cacau, encontraram valores da variação do Índice de Brancura semelhantes aos medidos aqui. Os autores usaram ciclos de temperatura semelhantes aos utilizados na presente pesquisa, mas observaram o desenvolvimento intenso de *fat bloom* já com 25 dias de armazenamento, isto é, em um período no qual nenhuma das quatro formulações testadas aqui teve sua cor alterada. Esses resultados indicam que os chocolates produzidos pelas formulações com diferentes misturas de gorduras são mais estáveis à formação do *fat bloom*.

O Índice de Brancura para as amostras que foram armazenadas sob temperatura controlada ($T=23^{\circ}\text{C}$) não variou de forma significativa, mantendo-se praticamente constante durante o tempo avaliado, para todas as formulações analisadas conforme já mencionado. Por meio de uma análise visual, percebeu-se a formação de pequenos pontos brancos, caracterizando o *fat bloom*, apenas na Formulação F3:(MC+GP). Uma inspeção das curvas da Figura 4.12 (b) indica que essa mudança não foi registrada pelo colorímetro.

Os resultados indicam que o Índice de Brancura (WI) pode vir a ser considerado como um elemento de quantificação do desenvolvimento de *fat bloom*. Isso permitiria modelar a cinética de formação de *fat bloom* e simular o processo.

4.5.2 Microscopia de Força Atômica (AFM) dos chocolates

Através da microscopia de força atômica (AFM) foi possível obter imagens do relevo da superfície de amostras de chocolate das diferentes formulações

avaliadas, e calcular a rugosidade (*RMS roughness*) da área de amostra analisada.

As Figuras 4.14 a 4.17 apresentam as imagens obtidas por AFM no início dos ensaios (tempo = 0 dias). Nestas figuras estão representadas a topografia da superfície em 3D, 2D e o perfil do comportamento da rugosidade da superfície correspondente a um corte transversal.

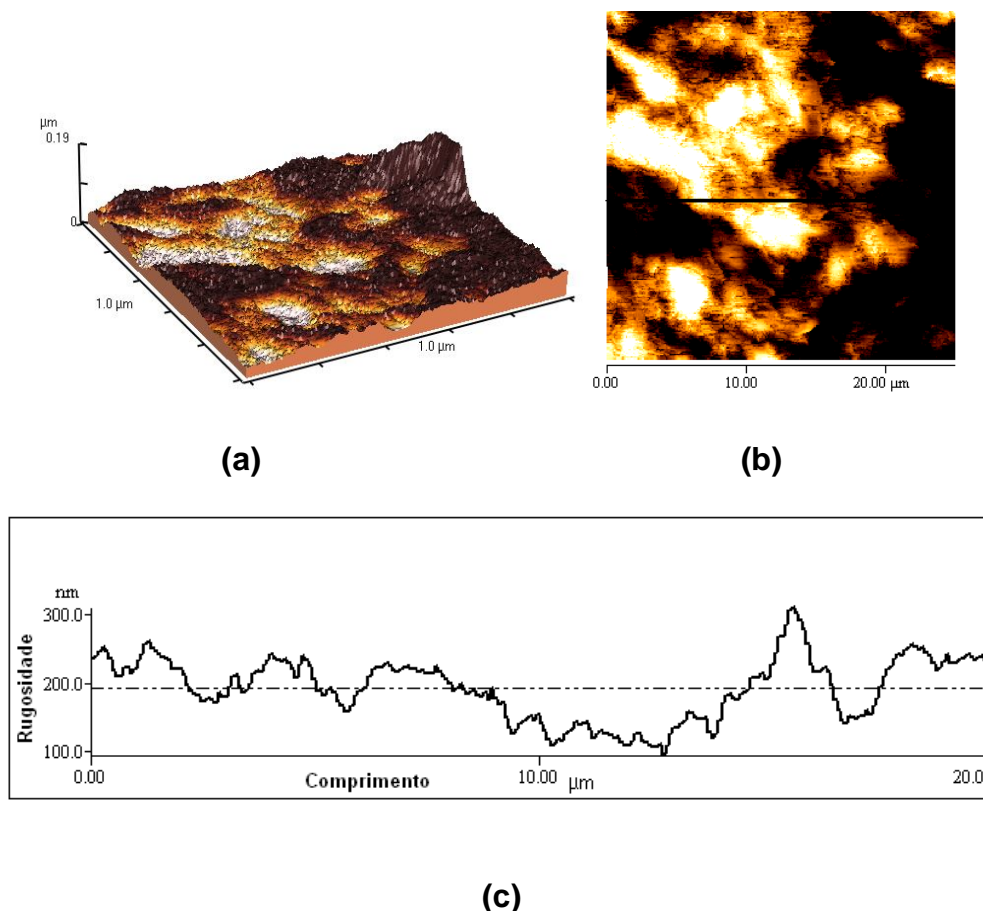


Figura 4.14: Topografia da superfície ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) de amostras da Formulação F1:(MC) no tempo = 0; Imagem da morfologia da superfície em 3D (a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).

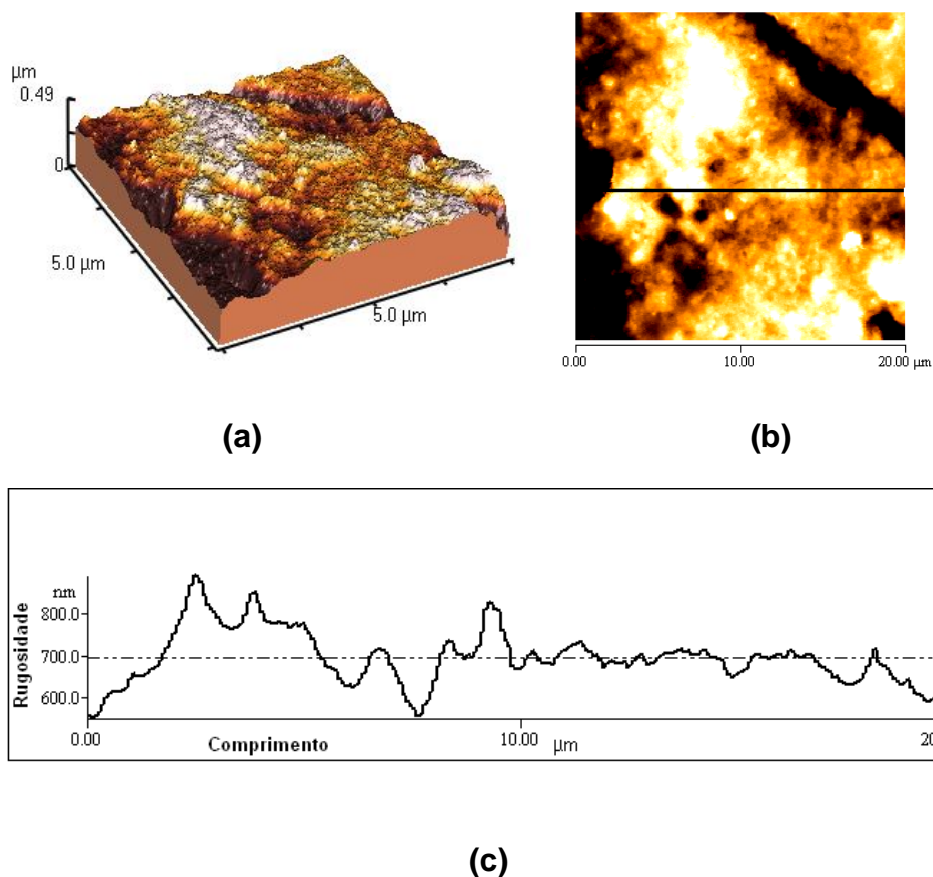


Figura 4.15: Topografia da superfície ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) das amostras da Formulação F2:(MC+GC) no tempo = 0; Imagem da morfologia da superfície em 3D (a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).

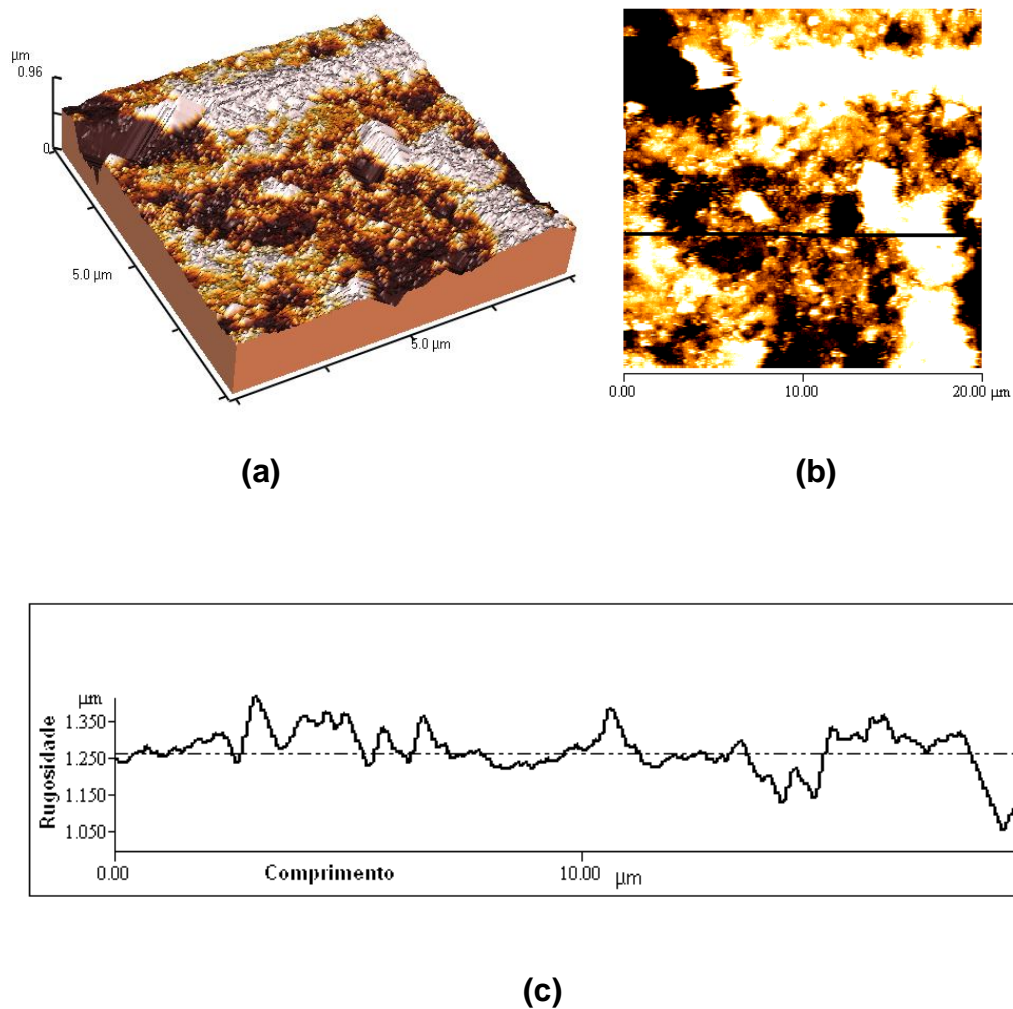


Figura 4.16: Topografia da superfície ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) das amostras da Formulação F3:(MC+GP) no tempo = 0; Imagem da morfologia da superfície em 3D (a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).

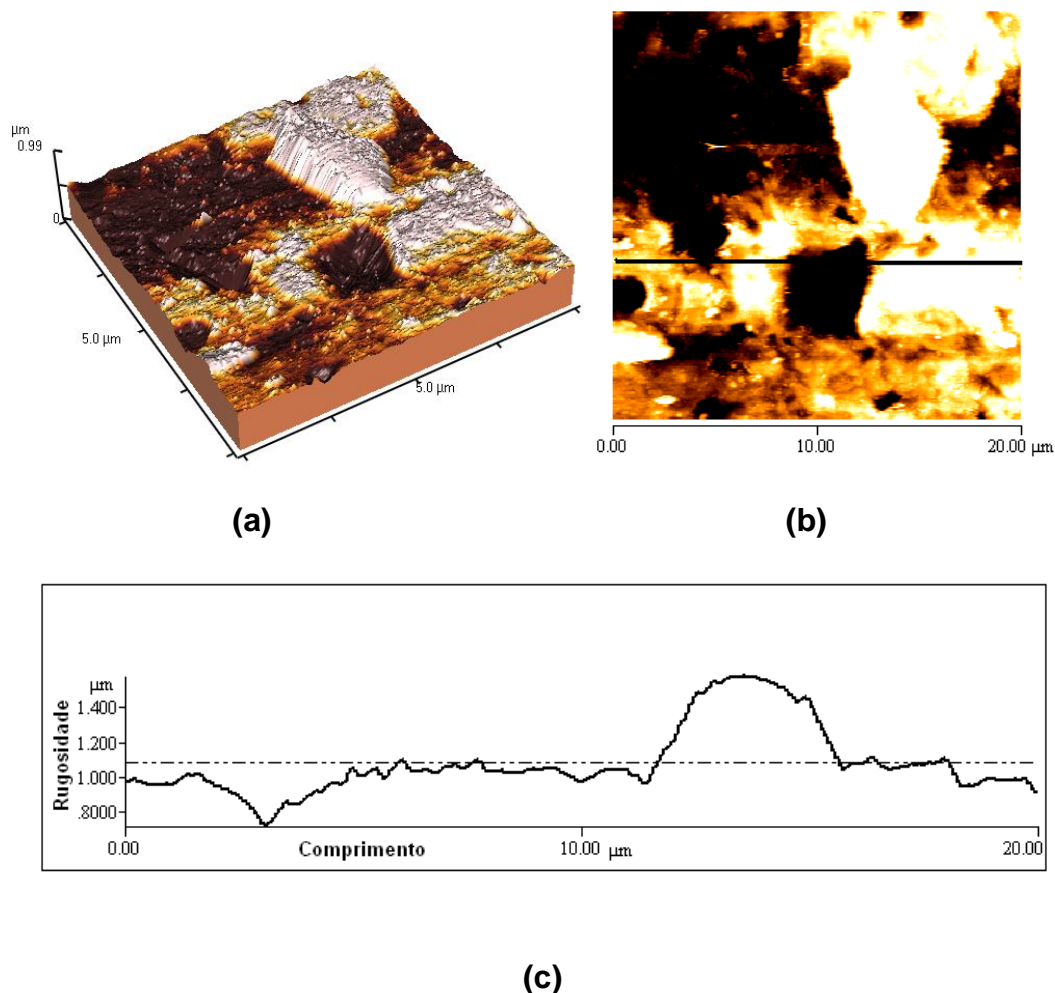


Figura 4.17: Topografia da superfície (20μm x20μm) de amostras da Formulação F4:(MC+GK) no tempo = 0; Imagem da morfologia da superfície em 3D (a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).

Analisando-se as Figuras de 4.14 a 4.17 pode-se perceber diferenças na topografia de cada formulação. O contraste de cores indica que as partes mais luminosas são as mais macias do chocolate (partes do chocolate não totalmente cristalizadas), e as áreas mais escuras correspondem as mais duras. As imperfeições observadas nas figuras podem ter surgido logo após o desmolde do chocolate, quando pode ter ocorrido a contração dos triacilgliceróis (TGs) e estes

migraram para a superfície, sendo esta a parte mais macia do chocolate (BRICKNELL & HARTEL, 1998).

Pela análise da topografia da superfície dos chocolates obtida por AFM não foi possível a identificação de nenhum cristal de gordura. Segundo informações da literatura, estes cristais apresentam-se em forma de cones com pontas (ROUSSEAU & SONWAI, 2008) e observando-se as figuras de topografia foram detectados alguns picos. Pode-se observar ainda que os cortes geraram perfis semelhantes para as Formulações F1:(MC), F2:(MC+GC) e F3:(MC+GP). Eles têm um formato serrilhado, com uma série de picos pontiagudos, diferentemente da Figura 4.19 (c), com uma topografia mais suavizada.

As Figuras 4.20 a 4.23 apresentam as imagens correspondentes, obtidas por AFM transcorridos 42 dias armazenados sob ciclos de temperatura. Nessa situação, as amostras da Formulação F3:(MC+GP) apresentavam-se muito brancas, as amostras das Formulações F1:(MC) e F4:(MC+GK) com um esbranquiçamento incipiente e as amostras da Formulação F2:(MC+GC) mantinham sua aparência original. Uma comparação entre as Figuras 4.15 e a Figura 4.19 confirmam a manutenção do relevo, de uma forma geral, para a Formulação F2:(MC+GC). As Formulações F1:(MC) (Figuras 4.14 e 4.19) e a Formulação F4:(MC+GK) (Figuras 4.17 e 4.21) apresentam pequena, mas perceptível mudança na estrutura do relevo. As alterações de superfície das amostras da Formulação F3:(MC+GP) porém, são substanciais. A Figura 4.20 (a) transmite um aspecto de intensa aspereza, não apenas pelo tamanho das imperfeições, mas também pela solidez dessas estruturas, muito diferente dos pequenos picos que se sobressaiam na Figura 4.18 (a).

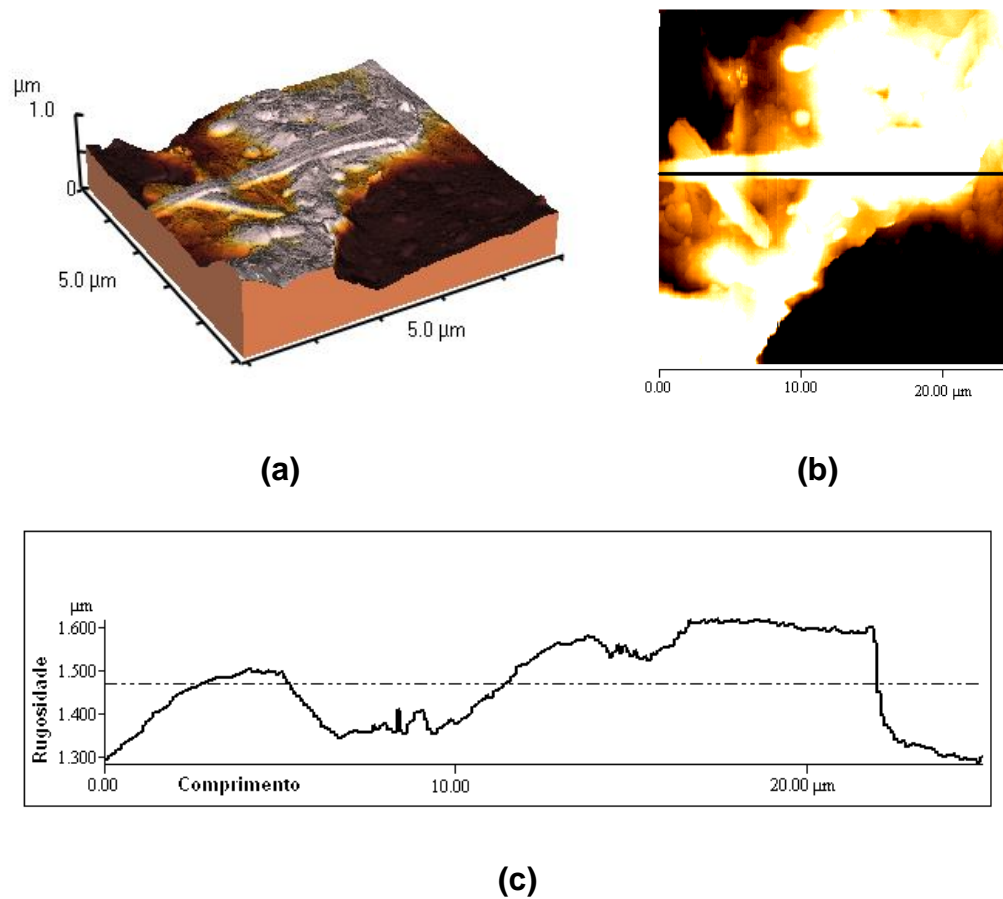


Figura 4.18: Topografia da superfície (20 μm x20 μm) do chocolate da Formulação F1:(MC) após 42 dias de armazenamento com 21 ciclos de temperatura (20-30°C); Imagem da morfologia da superfície em 3D(a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).

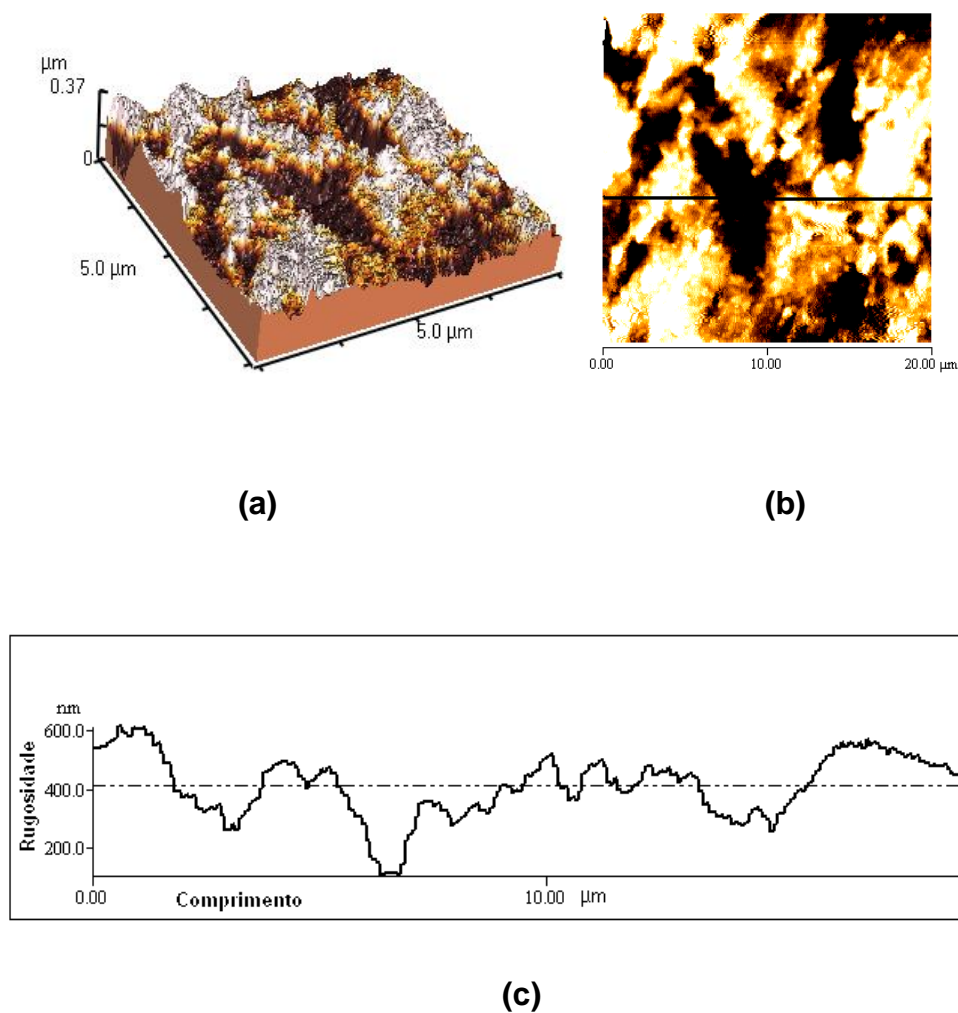


Figura 4.19: Topografia da superfície (20 μ m x20 μ m) das amostras da Formulação F2:(MC+GC) após 42 dias de armazenamento com 21 ciclos de temperatura (20-30°C); Imagem da morfologia da superfície em 3D(a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).

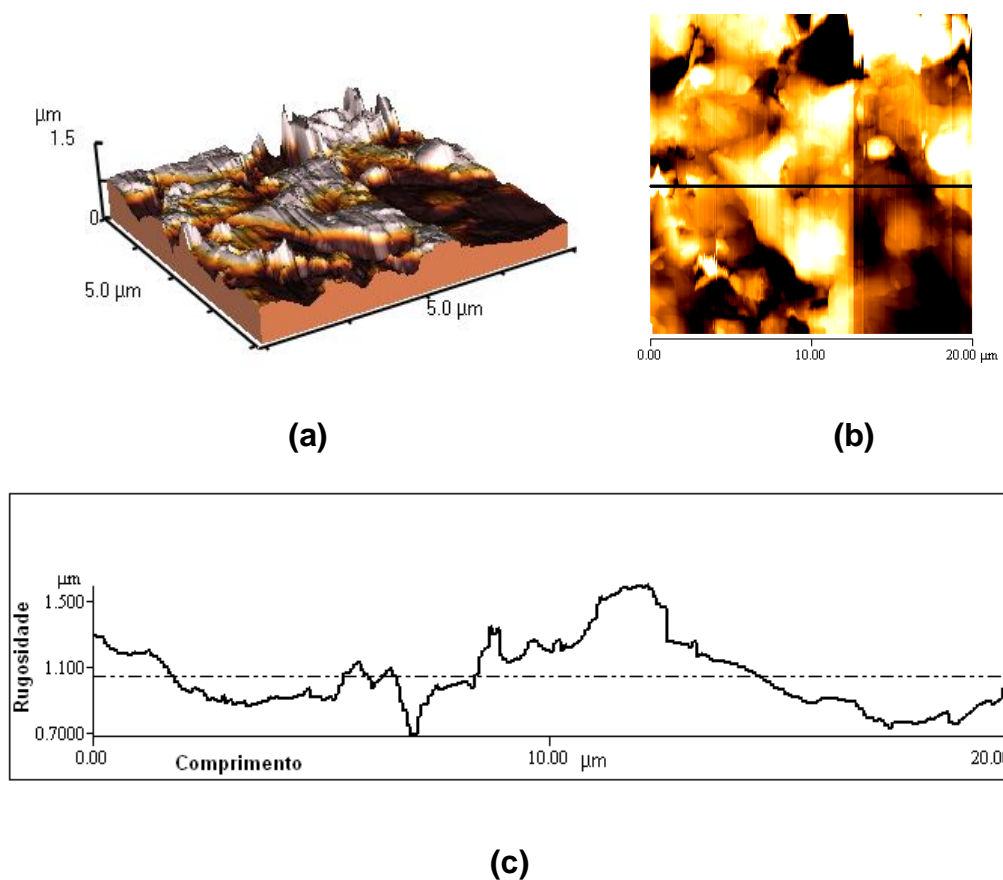


Figura 4.20: Topografia da superfície (20μm x20μm) das amostras da Formulação F3:(MC+GP) após 42 dias de armazenamento com 21 ciclos de temperatura (20-30°C); Imagem da morfologia da superfície em 3D(a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).

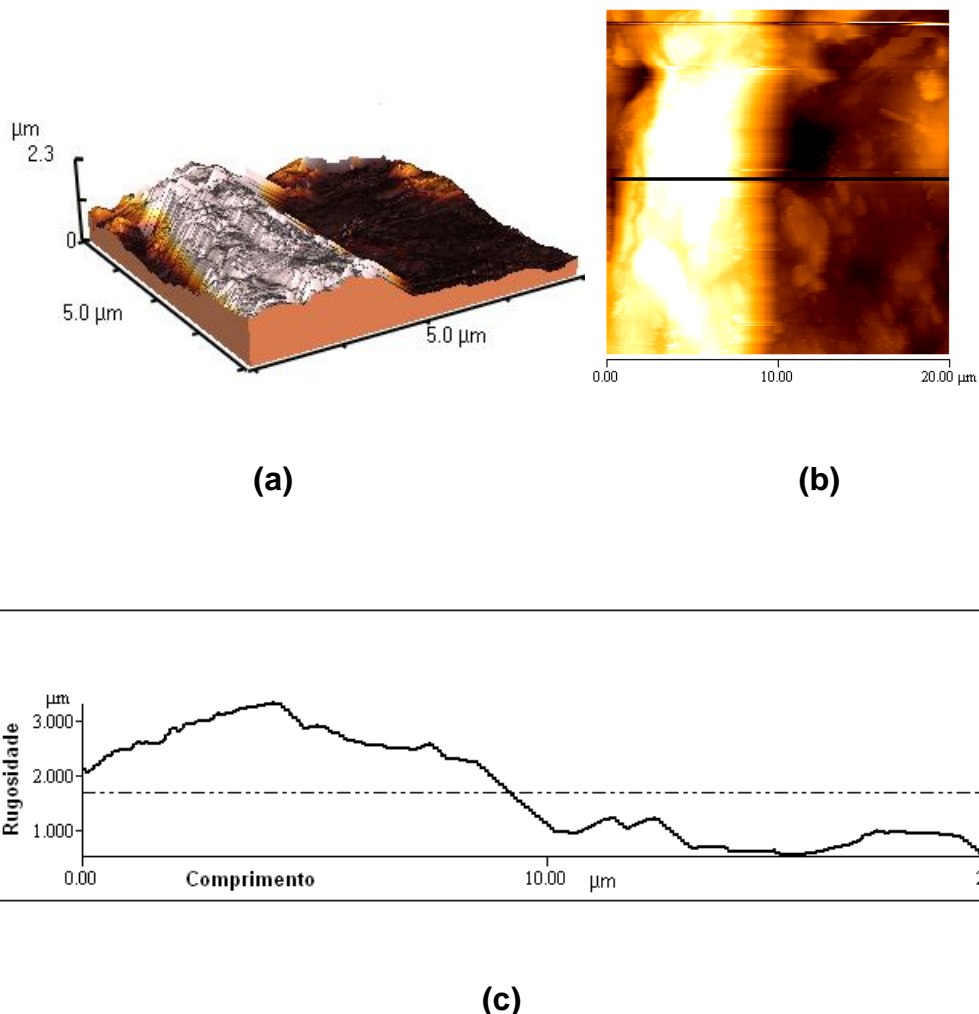


Figura 4.21: Topografia da superfície ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) das amostras da Formulação F4:(MC+GP) após 42 dias de armazenamento com 21 ciclos de temperatura ($20\text{-}30^\circ\text{C}$); Imagem da morfologia da superfície em 3D(a) e em 2D (b), e seção transversal correspondente a linha escura traçada em b (c).

A rugosidade (*RMS roughness*) foi calculada pelo software do equipamento Bioscope AFM - Nanoscope IIIa Controller, e o valor obtido é uma média de 516 linhas traçadas sobre a superfície topográfica analisada. Os resultados da rugosidade para as amostras produzidas pelas diferentes formulações e submetidas a ciclo de temperatura estão apresentados na Tabela 4.21, e das amostras armazenadas sob temperatura controlada ($T=23^\circ\text{C}$) na

Tabela 4.22. Estes resultados foram monitorados de 0 a 42 dias de armazenamento.

Tabela 4.21: Rugosidade da superfície dos chocolates produzidos pelas distintas formulações, armazenados sob ciclos de temperatura.

Tempo (dias)	Rugosidade (μm)			
	F1:(MC)	F2:(MC+GC)	F3:(MC+GP)	F4:(MC+GK)
t = 0	0,327 \pm 0,05 ^a	0,624 \pm 0,08 ^b	0,654 \pm 0,08 ^b	0,676 \pm 0,03 ^b
t = 7	0,362 \pm 0,03 ^a	0,756 \pm 0,04 ^b	0,787 \pm 0,09 ^b	0,784 \pm 0,03 ^b
t= 20	0,457 \pm 0,07 ^a	0,989 \pm 0,07 ^b	1,576 \pm 0,2 ^c	0,998 \pm 0,1 ^b
t= 42	1,035 \pm 0,1 ^a	1,108 \pm 0,1 ^a	2,218 \pm 0,2 ^b	1,546 \pm 0,1 ^c

Em cada linha, valores seguidos de letras distintas diferem estatisticamente entre si ao nível de erro de 5%*.

* Valores expressos como (média \pm desvio-padrão).

Tabela 4.22: Rugosidade da superfície dos chocolates produzidos pelas distintas formulações, armazenadas a temperatura controlada (23°C).

Tempo (dias)	Rugosidade (μm)			
	F1:(MC)	F2:(MC+GC)	F3:(MC+GP)	F4:(MC+GK)
t = 0	0,327 \pm 0,01 ^a	0,624 \pm 0,07 ^b	0,654 \pm 0,09 ^b	0,676 \pm 0,01 ^b
t = 7	0,332 \pm 0,04 ^a	0,656 \pm 0,02 ^b	0,694 \pm 0,09 ^b	0,673 \pm 0,02 ^b
t= 20	0,394 \pm 0,05 ^a	0,689 \pm 0,06 ^b	0,792 \pm 0,03 ^c	0,698 \pm 0,03 ^b
t= 42	0,412 \pm 0,02 ^a	0,701 \pm 0,03 ^b	0,853 \pm 0,07 ^c	0,704 \pm 0,08 ^b

Em cada linha, valores seguidos de letras distintas diferem estatisticamente entre si ao nível de erro de 5%*.

* Valores expressos como (média \pm desvio-padrão).

No início dos ensaios todas as formulações com gorduras alternativas apresentaram o dobro da rugosidade em relação aquelas produzidas somente com manteiga de cacau. As amostras de chocolates que foram submetidos ao

ciclo de temperatura apresentaram um aumento de rugosidade (RMS), em relação aos que foram armazenados em câmara com temperatura fixa ($T=23^{\circ}\text{C}$), que se manteve praticamente constante, exceto para a Formulação F3:(MC+GP). Os valores apresentados na Tabela 4.21 indicam que neste período de tempo a rugosidade (RMS) de todos os produtos aumentou significativamente. No tempo de 20 dias a Formulação F3:(MC+GP) que já se destacava visualmente em relação ao *bloom*, também apresenta rugosidade (RMS) mais elevada em comparação com as outras formulações. As Formulações F1:(MC) e F2:(MC+GC) apresentaram no final de todo ciclo de temperatura valores de rugosidade (RMS) que não diferiram estatisticamente entre si ($1,035 \pm 0,1$ e $1,108 \pm 0,1 \mu\text{m}$), mas é preciso considerar que o aumento em RMS foi muito maior para a F1:(MC) do que a F2:(MC+GC). Os produtos obtidos por estas formulações também foram os que apresentaram visualmente menor incidência de formação do *bloom* no final dos ensaios, sobretudo os da Formulação F2:(MC+GC).

Hodge & Rousseau, (2002), encontraram valores de rugosidade (RMS) para chocolates ao leite formulados apenas com manteiga de cacau, em torno de $0,736 \pm 0,02 \mu\text{m}$ quando submetidos a ciclos de temperatura de 20°C a 34°C em um intervalo de tempo de uma semana. Valores próximos ao encontrados por aqueles autores foram obtidos neste trabalho para as gorduras alternativas empregadas, no período de uma semana, como é possível observar na Tabela 4.21.

A Formulação F1:(MC) apresentou os menores valores de rugosidade (RMS) desde o tempo 0. Esse valor apresentou pequeno aumento quando armazenado em temperatura constante ($T=23^{\circ}\text{C}$). Estes valores foram próximos aos encontrados por Rousseau & Sonwai (2008), que estudaram a microestrutura do chocolate produzido com manteiga de cacau durante o armazenamento. Os autores obtiveram um valor de rugosidade de $0,242 \pm 0,02 \mu\text{m}$ para o tempo zero (1 hora após a fabricação do produto), e outro valor de $0,471 \pm 0,05 \mu\text{m}$ para um tempo de 4 semanas. Os chocolates haviam sido armazenados em câmara climatizada a 25°C .

A Formulação F3:(MC+GP) destacou-se em relação as demais apresentando o maior valor de rugosidade (RMS) de todas as amostras armazenadas a temperatura de 23°C, durante 42 dias (Tabela 4.22). Através da topografia das superfícies da rugosidade (RMS) e da análise visual, pode-se constatar que a partir de 20 dias a Formulação F3:(MC+GP) já apresentava a formação de *bloom* quando submetida ao ciclo de temperatura e também apresentou-se esbranquiçada quando armazenada a temperatura de 23°C.

Os resultados obtidos por AFM forneceram mais uma contribuição importante para a análise do processo de formação do *bloom*, e são compatíveis com as observações realizadas visualmente e com os resultados do Índice de Brancura. Com a combinação destes três métodos de análise podemos concluir que os chocolates produzidos com gordura de cupuaçu apresentaram uma excelente resistência a formação do defeito *fat bloom*, resultados melhores que o das amostras produzidas somente com manteiga de cacau.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho, com as amostras de chocolates produzidos com diferentes formulações contendo 10% de fase gordurosa composta por misturas binárias de gordura de cacau com gorduras alternativas permitiram estabelecer as seguintes conclusões:

1. O desempenho tecnológico no processo de produção de chocolate contendo apenas manteiga de cacau e as contendo 70% de manteiga de cacau com 30% de gordura de cupuaçu como fase lipídica foi igual nas etapas iniciais (mistura e refino). A massa contendo 70% de manteiga de cacau e 30% de gordura de palma, por ser mais seca e quebradiça, obteve o menor rendimento no refino. A massa da formulação contendo 5% de gordura de palmiste tinha aparência úmida e gordurosa e apresentou o maior valor de rendimento no refino.

2. Um tempo de conchagem de 24 horas a uma temperatura de 70°C é adequado e suficiente para todas as formulações avaliadas. Obtém-se uma redução de umidade a níveis desejados (menor que 2%) e diâmetro máximo das partículas dentro de limites especificados, com uma escoabilidade adequada da massa.

3. O desempenho tecnológico nas etapas finais de processamento é função da adequação das condições de temperagem, sendo que o principal parâmetro de controle deve ser a meta de alcançar um Índice de Temperagem em torno de 5,0. Para essa condição, a pré-cristalização da massa contendo apenas manteiga de cacau como fase lipídica deve ser feita a uma temperatura de 28,8°C e um tempo de 6,5 minutos. A temperagem das massas contendo gorduras alternativas deve ser realizada sob condições mais baixas de temperatura.

4. As condições de temperagem da massa de chocolate são mais brandas do que das gorduras usadas.

5. Em termos de aceitação sensorial, as amostras produzidas com a formulação contendo apenas manteiga de cacau foram as mais bem aceitas em uma avaliação global individual. Uma apreciação conjunta entre as quatro

formulações não distinguiu atributos como dureza, derretimento na boca e residual gorduroso.

6. Todas as amostras de chocolate produzidas com as quatro formulações mostraram excelente estabilidade quando armazenadas a uma temperatura constante de 23°C por 90 dias.

7. O tipo de gordura usado na formulação de chocolates altera consideravelmente a estabilidade dos mesmos em relação ao *fat bloom*. Os chocolates amargos formulados neste estudo contendo gordura de cupuaçu são muito estáveis, chocolates contendo apenas manteiga de cacau ou contendo 5% de gordura de palmiste são relativamente estáveis enquanto que chocolate produzido com 30% de gordura de palma e 70% de manteiga de cacau não apresentam a estabilidade desejada para esse produtos.

8. Existe uma correlação entre atributos de cor, rugosidade (aspereza) da superfície e o aspecto subjetivo visual de barras de chocolate deteriorado por *fat bloom* que, com treinamento e calibração adequada, permitirá monitorar quantitativamente o desenvolvimento desse defeito.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade aos resultados apresentados são sugeridos os seguintes trabalhos:

1. Elaborar chocolates ao leite usando a fase gordurosa avaliada neste trabalho. Otimizar o processo de pré-cristalização para cada uma destas misturas.
2. Continuar o estudo da estabilidade de chocolates em relação ao *fat bloom*, buscando maneiras de entender e quantificar melhor o fenômeno da migração e recristalização das gorduras na superfície.
3. Intensificar os estudos sobre a gordura de cupuaçu que no emprego com manteiga de cacau, demonstrou excelente resultado em relação a estabilidade à formação do *bloom*.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABICAB – (**Associação Brasileira da Indústria de Chocolates, Cacao, Amendoim, Balas e Derivados**). Disponível em: <http://www.abicab.org.br>. Acesso em 30 de abril. 2009.

AFOAKWA, E. O., PATERSON, A., FOWLER, M. Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate – a review. **Trends in Food Science & Technology**, n.18, p. 290-298, 2007.

AGUILERA, J.M., MICHEL, M., MAYOR, G. Fat migration in chocolate: diffusion or capillary flow in a particulate solid? - A hypothesis paper. **Journal of Food Science and Technology**, n. 69, p.167-174, 2004.

(ANVISA) AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, **Resolução RDC nº 264, de 22 de setembro de 2005**, Brasília, <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 30 abril de 2009 (a).

(ANVISA) AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, **Resolução RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003**, Brasília, <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 30 abril de 2009 (b).

(ABNT) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Teste de comparação múltipla em análise sensorial dos alimentos e bebidas. **NBR 13526**. ABNT, Rio de Janeiro, 1995. 9p.

BECKETT, S. T. **Industrial Chocolate manufacture and use**. 2 Ed. London: Chapman and Hall, 1994, 408p.

BERTOLINO, C.N.; CASTRO, T.G.; SARTORELLI, D.S.; FERREIRA, S.R.G.; CARDOSO, M.A. Influência do consumo alimentar de ácidos graxos trans no perfil de lipídios séricos em nipo-brasileiros de Bauru, São Paulo, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 2006.

BRIKNELL, J., HARTELL, R. W. Relation of fat bloom in chocolate to polymorphic transition of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 75, n. 11, p. 1609-1915, 1998.

BRIONES, V., BROWN, A. C., AGUILERA, J. M. Scale-sensitive fractal analysis of the surface roughness of bloomed chocolate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.83, n. 3, p. 193-199, 2006.

BROOKFIELD DIGITAL RHEOMETER. **Model DV-III. Operating Instructions**. 2005, 83p.

CHAMPMAN, G. M. Cocoa butter and confectionary fats studies using programmed temperature x-ray diffraction and differential scanning calorimetry. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.48, p.824-830, 1971.

CHASERI, S.; DIMICK, P.S. Cocoa butter. Its composition and properties. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.67, n.12, p.115-122, 1987.

COHEN, K. O. **Estudo do processo de temperagem do chocolate ao leite e de produtos análogos elaborados com líquido e gordura de cupuaçu**. Campinas, 2003. 314p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas.

COHEN, K. O., LUCCAS, V., JACKIX, M.N.H. Revisão: Temperagem ou pré-cristalização do chocolate. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.7, n.1, p. 23-30, 2004.

DHONSI, D., STAPLEY, A.G.F. The effect of shear rate, temperature, sugar and emulsifier on the tempering of cocoa butter. **Journal of Food Engineering**, v.77, n.4, p.936-942, 2005.

DUCK, W. The measurement of unstable fat in finished chocolate. **Manufacturing Confectioner**, Chicago, v.35, n.6, p.67-72, 1964.

FOUBERT, I., VANROLLEGHEM, P.A., THAS, O., DEWETTINCK, K. Influence of chemical composition on the isothermal cocoa butter crystallization. **Journal of Food Science**. v.69, n.9, p.478-486, 2004.

GILBERT-ESCRIVÁ, M. V. **Comparação das propriedades reológicas da massa de cacau torrada convencionalmente e por microondas**. Campinas,

1997. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas.

GRAEF, V. D. et al. Prediction of migration fat bloom on chocolate. **European Journal of Lipid Science & Technology**, v.107, p.297-306, 2005.

GUNNERDAL, J. Cocoa butter alternatives in confectionary production. **Agro-Food-Industry**, Milano, v.3/4, p. 28-32, 1994.

HARTEL, R.W. Crystallization process. **The Manufacturing Confectioner**. v.71, n.8, p.61-66, 1991.

HARTMAN, L., ESTEVES, W. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais**. São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia (Série Tecnologia Agroindustrial) nº 13, 169 p., 1982.

HODGE, S.M., ROUSSEAU, D., Fat Bloom formation and characterization in milk chocolate observed by atomic force microscopy, **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 79, p. 1115–1121, 2002.

ITAL. **Desenvolvimento de recheios para bombons: ingredientes e parâmetros de controle**. Campinas. Novembro. Manual Técnico. Instituto de Tecnologia de Alimentos - ITAL.1998.

ISO 8586-1. Sensory analysis – General guidance for the selection, training and monitoring of assessors – Part 1: Selected assessors. 1993. 15p.

JORGE, M.C., RODRIGUEZ, I. HOMBRE, R. Evaluation of an instrumental method of texture analysis for quality of chocolate bars. **Alimentaria**, Madrid, v.36, n. 305, p. 73-76, 1999.

JOVANOVIC, O., KARLOVIC, DJ., JAKOVLJEVIC, J. Chocolate pre-crystallization: a review. **Acta Alimentaria**. v.24, n.3, p.225-239, 1995.

KARABULUT, I.; KAYAHAN, M.; YAPRAK, S. Determination of changes in some physical and chemical properties of soybean oil during hydrogenation. **Food Chemistry**. v. 81, p. 453-456, 2003.

KLEINERT, J. Cleaning, roasting and winnowing. In: **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. Editado por Beckett, 2 Ed. England: Clays Ltd., p.55-69, 1970.

KINTA, Y., HATTA, T., Composition and structure of fat bloom in untempered chocolate. **Sensory and Nutritive Qualities of Food**, v. 70, n.7, p. 450-457, 2005.

LEISSNER, R. et al. **Cocoa Butter Alternatives: Handbook Karlshamns Oils & Fats Academy**. v.3, 1991.

LEY, D. Conching. In: **Industrial Chocolate Manufacture and Use**. Editado por Beckett, 2 Ed. Engand: Clays Ltd., p.117-138, 1994.

LIPP, M., ANKLAM, E. Review of cocoa butter and alternative fats for use in chocolate – Part A. Compositional data. **Food Chemistry**, v.62, n.1, p. 73-97, 1998.

LIPP, M., SIMONEAU, C., ULBERTH, F., ANKLAM, E., CREWES, C., BRERETON, P., GREYT, W., SCHWACK, W., WIEDMAIER, C. Composition of genuine cocoa butter and cocoa butter equivalents. **Journal of Food Composition and Analysis**. v.14, p.399-408, 2001

LOISEL, C., KELLER, G., LAUNA, B., OLLIVON, M. Tempering of chocolate in a scraped surface heat exchanger. **Journal of Food Science**, v. 62, n.4, p. 773-780, 1998.

LOHMAN, M., HARTEL, R. Effect of milk fat fractions on fat bloom in dark chocolate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. Chicago, n.3, p.267-276, 1994.

LONCHAMPT, P., HARTEL, R.W. Fat bloom in chocolate and compound coatings. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v.106, p. 241–74, 2004.

LUCCAS, V. **Fracionamento térmico e obtenção de gorduras de cupuaçu alternativas à manteiga de cacau para uso na fabricação de chocolate**.

Campinas, 2001. 195p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas.

MACMILLAN, S.D., ROBERTS, K.J., ROSSI, A., WELLS, M.A., POLGREEN, M.C., SMITH, I.H. In situ small angle x-ray scattering (saxs) studies of polymorphism with the associated crystallization of cocoa butter fat using shearing conditions. **Crystal Growth & Design**. v.2, n.3, p.221-226, 2002.

MARTIN, C. A., CARAPELLI, R., VISANTAINER, V. J., MATSUHITA, M., SOUZA, E. N. Trans fatty acids content of Brazilian biscuits. **Food Chemistry**. v.93, p.445-448, 2005.

MINIFIE, B. W. **Chocolate, Cocoa and Confectionery Science and Technology**. 3 Ed. New York: Chapman & Hall, 904p.1989.

NESARETNAN, K. Engkabang (Illipe) – and excellent component for cocoa butter equivalent fat. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v.60, p. 15-20, 1992.

QUAST, L.B., **Estudo do efeito da adição de gorduras alternativas na cristalização da manteiga de cacau**. Campinas, 2008. 180p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas.

ROSSEL, B. Vegetable fats for chocolate, couvertures and coatings. **Lipid Technology**, Oxford, v.9/10, p. 106-112, 1992.

RIBEIRO, A.P.B., MOURA, J.M.L.N., GRIMALDI, R., GONÇALVES, L.A.G. Interesterificação química alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*. **Química Nova**. v.30, n.5, p.1295-1300, 2007.

ROUSSEAU, D., SONWAI, S. Influence of the dispersed particulate in chocolate on cocoa butter microstructure and fat crystal growth during storage. **Food Biophysics**.v.3, p.273-278, 2008.

RUSCHEINSKY, N. **Estudo da cristalização e fracionamento térmico a seco da gordura de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schumann)**. Campinas,

2005. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas.

SARID, D. Scanning Force Microscopy: With Application to Electric, Magnetic, and Atomic Forces. **Oxford Series on Optical Sciences**, Oxford University Press, Oxford. 1991,

SATO, K. Crystallization behaviour of fats and lipids – a review. **Chemical Engineering Science**. v.56, p.2255-2265, 2001.

SIMONEAU, C., NAUDIN, C. HANNAERT, P., ANKLAM, E. Comparison of classical and alternative extraction methods for the quantitative extraction of fat from plain chocolate and the subsequent application to the detection of added foreign fats to plain chocolate formulations. **Food Research International**, v.33, p. 733-741, 2000.

SOLLICH - Instrução de serviço do temperímetro E3 com refrigeração termoelétrica. 17p. 2001.

STAPLEY, A.G.F., TEWKESBURY, H., FRYER, P. The effects of shear and temperature history on the crystallization of chocolate. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v.76, n.6, p.677-685, 1999.

TALBOT, G. Chocolate temper. In: Beckett, S. T. (Ed.). **Industrial chocolate manufacture and use**. 2 Ed. London: Chapman & Hall, cap. 11 p. 156-166, 1994.

VICARO, K. O. **Estudo de propriedades elétricas no sistema tensionado inas/inp 2002**. Campinas, 2002. 88p. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas.

VISSOTTO, F. Z.; LUCCAS, V.; BRAGAGNOLO, N.; TURATTI, J. M.; GRIMALDI, R.; FIGUEIREDO, M. S.. Caracterização físico-química e reológica de chocolates comerciais tipo cobertura elaborados com gorduras alternativas. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.2, n.1/2, p. 139-148, 1999.

WILLE, R. L., LUTTON, E. S. Polymorphism of cocoa butter. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Chicago, v. 43, n.8, p. 491-496, 1966.

ZANGWILL, A. **Physics of Surfaces**. Cambridge Univ. Press. 1988.

ANEXO A

A. 1 Análise estatística dos resultados do planejamento experimental da Formulação F2:(MC+GC)

A Tabela A.1 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas do Índice de Temperagem para a Formulação F2:(MC+GC), de acordo com o planejamento estatístico.

Tabela A.1: Análise de variância para os resultados do Índice de Temperagem para a Formulação F2:(MC+GC).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	34,33	3	11,44	178,32	9,28
Resíduo	0,19	3	0,06		
Falta de Ajuste	0,15	1			
Erro Puro	0,05	2			
Total	34,72	6			

$R^2 = 0,99$; $\alpha = 0,05$

Através da Tabela A.1, observa-se que o valor de F calculado foi de 178,32. Para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28, pode-se concluir que a equação matemática é considerada válida e preditiva e está apresentada pela Equação A.1. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,99$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Índice de Temperagem} = 5,10 - 2,83.(T_c) + 0,73.(t_c) - 0,28.(T_c.t_c) \quad (\text{A.1})$$

Na Tabela A.2 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para o Índice de Temperagem da Formulação F2:(MC+GC).

Tabela A.2: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados do Índice de Temperagem da Formulação F2:(MC+GC).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	-2,83	0,0007
Tempo (min)	0,73	0,0109
Temperatura x Tempo (°C.min)	-0,28	0,0692

A análise estatística para o Índice de Temperagem da Formulação F2:(MC+GC) indicou que a variável tempo de cristalização (t_c) não foi estatisticamente significativa nas condições estudadas, com $p > 0,005$. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação matemática juntamente com a interação do tempo e temperatura de cristalização, pois este é um parâmetro importante no processo de pré-cristalização de chocolates.

A Tabela A.3 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas da tensão de ruptura para a Formulação F2:(MC+GC), de acordo com o planejamento experimental fatorial.

Tabela A.3: Análise de variância para os resultados de tensão de ruptura para a Formulação F2:(MC+GC).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	0,85	3	0,28	225,90	9,28
Resíduo	0,01	3	0,01		
Falta de Ajuste	0,01	1			
Erro Puro	0,01	2			
Total	0,88	6			

$R^2 = 0,93$; $\alpha = 0,05$

Pela análise da Tabela A.3, percebe-se que para a tensão de ruptura da Formulação F2:(MC+GC), o valor de F calculado foi de 225,90. Para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28, pode-se concluir que a equação matemática é considerada válida e preditiva e está apresentada pela Equação A.2. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,93$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Tensão de ruptura} = 1,91 - 0,35.(T_c) + 0,01.(t_c) + 0,03.(T_c.t_c) \quad (\text{A.2})$$

Na Tabela A.4 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para a tensão de ruptura da Formulação F2:(MC+GC).

Tabela A.4: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de tensão de ruptura da Formulação F2:(MC+GC).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	-0,35	0,0001
Tempo (min)	0,01	0,0643
Temperatura x Tempo (°C.min)	0,03	0,0138

A análise estatística para a tensão de ruptura da Formulação F2:(MC+GC) indicou que a variável tempo de cristalização (t_c) não foi estatisticamente significativa nas condições estudadas, com $p > 0,005$. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação matemática juntamente com a interação do tempo e temperatura de cristalização, pois este é um parâmetro importante no processo de pré-cristalização do chocolate.

A Tabela A.5 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas da viscosidade plástica de Casson para a Formulação F2:(MC+GC), de acordo com o planejamento experimental fatorial.

Tabela A.5: Análise de variância para os resultados do índice de viscosidade plástica de Casson para a Formulação F2:(MC+GC).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	32,82	3	10,94	44,24	9,28
Resíduo	0,74	3	0,25		
Falta de Ajuste	0,54	1			
Erro Puro	0,20	2			
Total	34,30	6			

$R^2 = 0,98$; $\alpha = 0,05$

Através da Tabela A.5, observa-se que o valor de F calculado foi de 44,24. Para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28, pode-se concluir que a equação matemática é considerada válida e preditiva e está apresentada pela Equação A.3. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,98$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Viscosidade} = 5,68 - 4,76.(T_c) + 2,95.(t_c) + 1,16.(T_c.t_c) \quad (\text{A.3})$$

Na Tabela A.6 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F2:(MC+GC).

Tabela A.6: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de viscosidade Casson da Formulação F2:(MC+GC).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	-4,76	0,0044
Tempo (min)	2,95	0,0114
Temperatura x Tempo (°C.min)	1,16	0,0674

Com a análise da Tabela A.6 para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F2:(MC+GC) percebe-se que a variável tempo de cristalização (t_c) não foi estatisticamente significativa nas condições estudadas, com $p>0,005$. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação matemática juntamente com a

interação do tempo e temperatura de cristalização, pois este é um parâmetro importante no processo de pré-cristalização de chocolates.

As Figuras A.1, A.2 e A.3 apresentam a relação entre o tempo e a temperatura de cristalização com as respostas Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica de Casson, para a Formulação F2:(MC+GC), obtidos através do planejamento experimental fatorial.

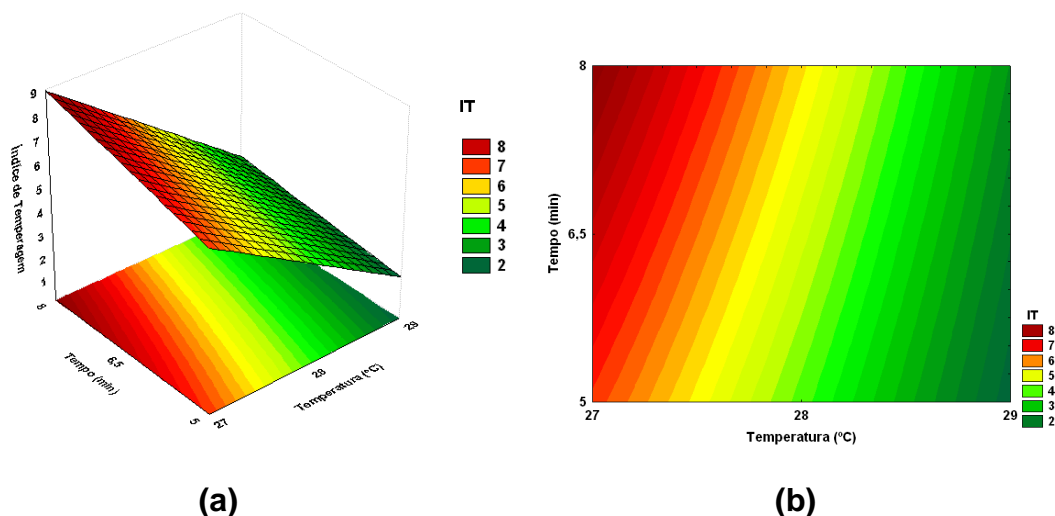


Figura A.1: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o Índice de Temperagem da Formulação F2:(MC+GC).

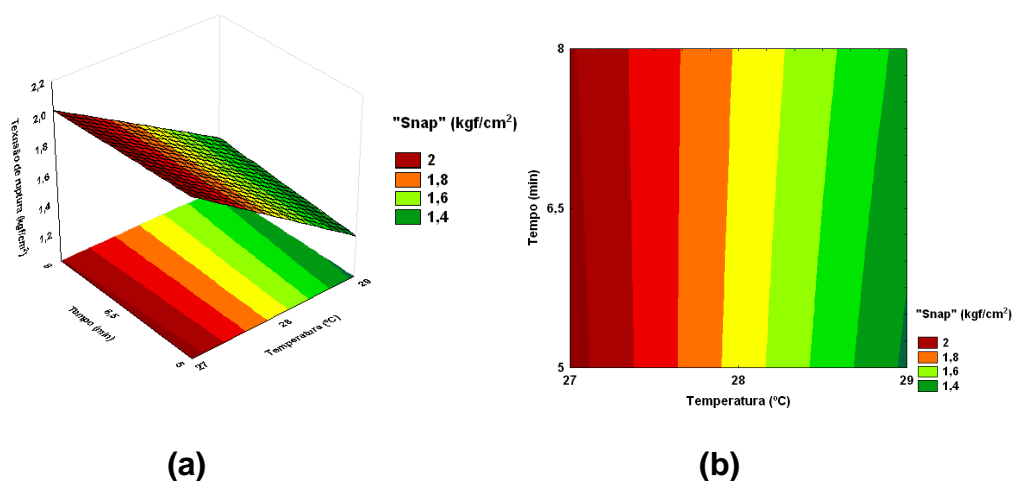


Figura A.2: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a tensão de ruptura da Formulação F2:(MC+GC).

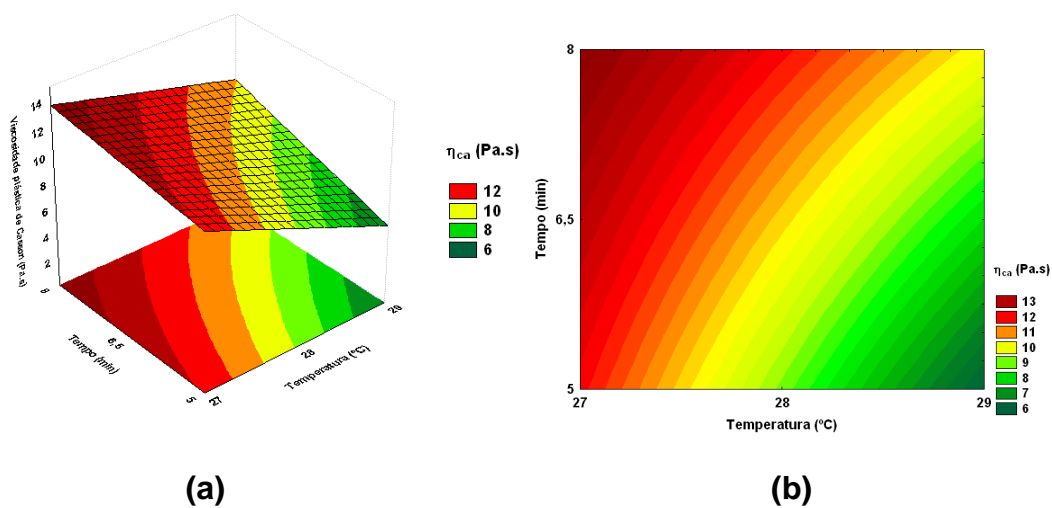


Figura A.3: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F2:(MC+GC).

A. 2 Análise estatística dos resultados do planejamento experimental da Formulação F3:(MC+GG)

A Tabela A.7 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas do Índice de Temperagem para a Formulação F3:(MC+GP), de acordo com o planejamento estatístico.

Tabela A.7: Análise de variância para os resultados do Índice de Temperagem para a Formulação F3:(MC+GP).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	9,06	3	3,02	186,53	9,28
Resíduo	0,05	3	0,02		
Falta de Ajuste	0,01	1			
Erro Puro	0,05	2			
Total	9,17	6			

$R^2 = 0,99$; $\alpha = 0,05$

Através da Tabela A.7, observa-se que o valor de F calculado foi de 186,53. Para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28. Pode-se concluir, portanto que a equação matemática é considerada válida e preditiva e está apresentada pela Equação A.4. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,99$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Índice de Temperagem} = 3,61 + 1,45.(T_c) + 0,35.(t_c) - 0,20.(T_c.t_c) \quad (\text{A.4})$$

Na Tabela A.8 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para o Índice de Temperagem da Formulação F3:(MC+GP).

Tabela A.8: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados do Índice de Temperagem da Formulação F3:(MC+GP).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	1,45	0,0028
Tempo (min)	0,35	0,0445
Temperatura x Tempo (°C.min)	-0,20	0,1201

A análise estatística para o índice de temperagem da Formulação F3:(MC+GP) indicou que a variável tempo de cristalização (t_c) não foi estatisticamente significativa nas condições estudadas, com $p > 0,005$. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação matemática juntamente com a interação do tempo e temperatura de cristalização, pois este é um parâmetro importante no processo de pré-cristalização do chocolates.

A Tabela A.9 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas da tensão de ruptura para a Formulação F3:(MC+GP), de acordo com o planejamento experimental fatorial.

Tabela A.9: Análise de variância para os resultados da tensão de ruptura para a Formulação F3:(MC+GP).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	0,20	3	0,07	105,21	9,28
Resíduo	0,01	3	0,01		
Falta de Ajuste	0,01	1			
Erro Puro	0,01	2			
Total	0,23	6			

$R^2 = 0,99$; $\alpha = 0,05$

Pela análise estatística da Tabela A.9, observa-se que o valor de F calculado foi de 105,21. Para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28, e portanto pode-se concluir que a equação matemática é considerada válida e preditiva e está apresentada pela Equação A.5. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,99$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Tensão de ruptura} = 2,93 - 0,35.(T_c) + 0,01.(t_c) + 0,03.(T_c.t_c) \quad (\text{A.5})$$

Na Tabela A.10 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para a tensão de ruptura da Formulação F3:(MC+GP).

Tabela A.10: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de tensão de ruptura da Formulação F3:(MC+GP).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	0,21	0,0052
Tempo (min)	0,06	0,0510
Temperatura x Tempo (°C.min)	0,03	0,1885

A análise estatística para a tensão de ruptura da Formulação F3:(MC+GP) indicou que a variável tempo de cristalização (t_c) não foi estatisticamente significativa nas condições estudadas, com $p > 0,005$. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação matemática juntamente com a interação do tempo e temperatura de cristalização, pois este é um parâmetro importante no processo de pré-cristalização do chocolate da Formulação F3:(MC+GP).

A Tabela A.11 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas da viscosidade plástica de Casson para a Formulação F3:(MC+GP), de acordo com o planejamento experimental fatorial.

Tabela A.11: Análise de variância para os resultados do índice de viscosidade plástica Casson para a Formulação F3: (MC+GC).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	14,28	3	4,76	13,00	9,28
Resíduo	1,10	3	0,37		
Falta de Ajuste	0,98	1			
Erro Puro	0,12	2			
Total	16,38	6			

$$R^2 = 0,96; \alpha = 0,05$$

Analisando-se os valores da Tabela A.11, observa-se que o valor de F calculado foi de 13,0. Para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28, e pode-se concluir, portanto que a equação matemática é considerada válida e está apresentada pela Equação A.6. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,96$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Viscosidade plástica} = 6,50 + 3,47.(T_c) + 1,41.(t_c) - 0,45.(T_c.t_c) \quad (\text{A.6})$$

Na Tabela A.12 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F3:(MC+GP).

Tabela A.12: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de viscosidade Casson da Formulação F3:(MC+GP).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	3,47	0,0047
Tempo (min)	1,41	0,0276
Temperatura x Tempo (°C.min)	-,0,45	0,1987

Através da análise estatística da Tabela A.12 para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F3:(MC+GP) percebe-se, que a variável tempo de cristalização (t_c) não foi estatisticamente significativa nas condições estudadas, com $p>0,005$. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação matemática

juntamente com a interação do tempo e temperatura de cristalização, pois este é um parâmetro importante no processo de pré-cristalização de chocolates.

As Figuras A.4, A.5 e A.6 apresentam a relação entre o tempo e a temperatura de cristalização com as respostas índice de temperagem, tensão de ruptura e viscosidade Casson, para a Formulação F3:(MC+GP), obtidos através do planejamento experimental fatorial.

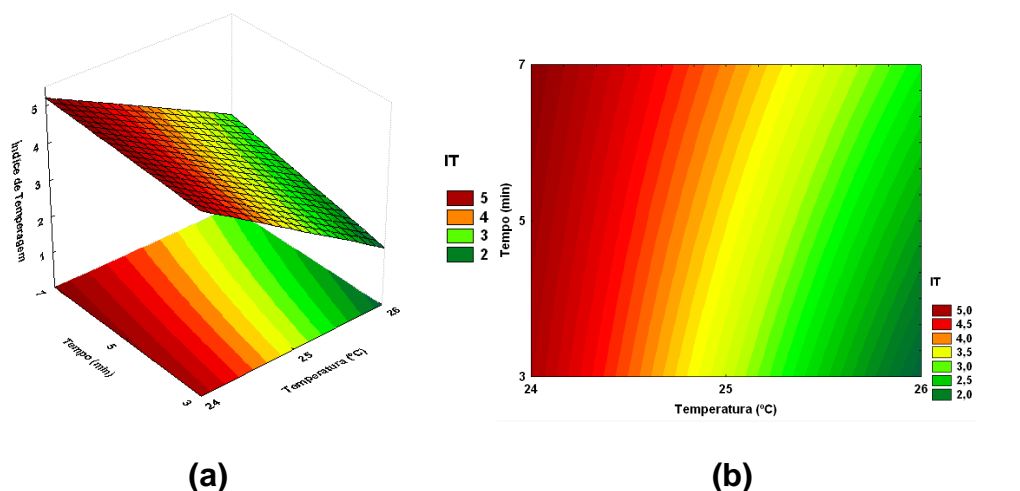


Figura A.4: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o Índice de Temperagem da Formulação F3:(MC+GP).

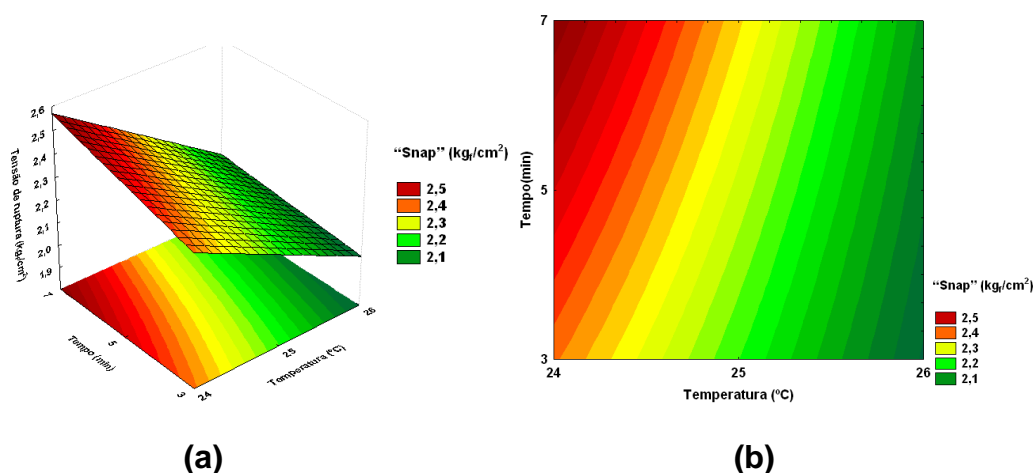


Figura A.5: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a tensão de ruptura da Formulação F3:(MC+GP)

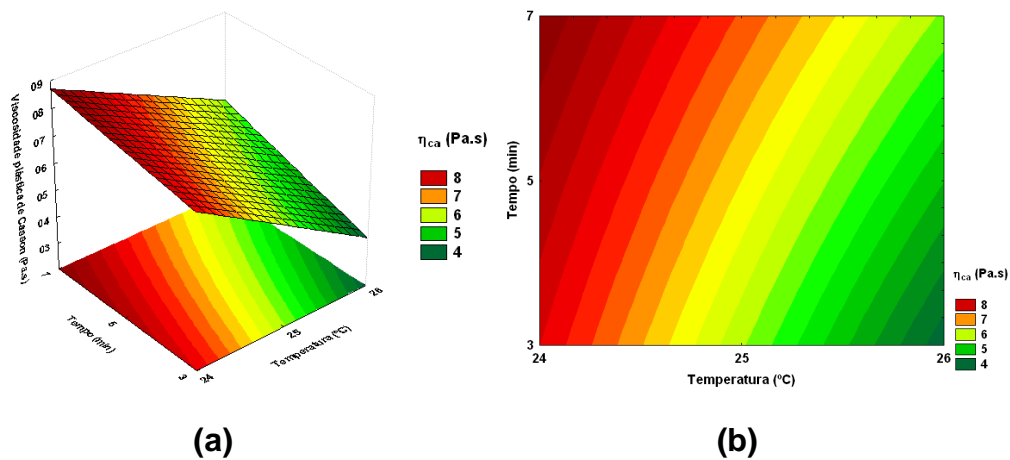


Figura A.6: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a viscosidade plástica Casson da Formulação F3:(MC+GP). η_{ca} (Pa.s)

A.3 Análise estatística dos resultados do planejamento experimental da Formulação F4:(MC+GK)

A Tabela A.13 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas do Índice de Temperagem para a formulação F4:(MC+GK), de acordo com o planejamento estatístico.

Tabela A.13: Análise de variância para os resultados do Índice de Temperagem para a Formulação F4:(MC+GK).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	16,57	3	5,52	20,04	9,28
Resíduo	0,83	3	0,28		
Falta de Ajuste	0,82	1			
Erro Puro	0,01	2			
Total	18,23	6			

$R^2 = 0,98$; $\alpha = 0,05$

Através da Tabela A.13, observa-se que o valor de F calculado foi de 20,04. Visto que, para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28, pode-se concluir que a equação matemática é considerada válida e preditiva e está apresentada pela Equação A.7. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,98$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Índice de Temperagem} = 4,97 - 3,95.(T_c) + 0,95.(t_c) + 0,25.(T_c.t_c) \quad (\text{A.7})$$

Na Tabela A.14 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para o Índice de Temperagem da Formulação F4:(MC+GK).

Tabela A.14: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados do Índice de Temperagem da Formulação F4:(MC+GK).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	-3,95	0,0001
Tempo (min)	0,95	0,0002
Temperatura x Tempo (°C.min)	0,25	0,0037

A análise estatística para o Índice de Temperagem da Formulação F4:(MC+GK) indicou que as variáveis temperatura (T_c) e tempo de cristalização (t_c) foram estatisticamente significativas nas condições estudadas, com $p < 0,005$. A interação entre a temperatura e o tempo de cristalização também foi estatisticamente significativa

A Tabela A.15 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas da tensão de ruptura para a Formulação F4:(MC+GK), de acordo com o planejamento experimental fatorial.

Tabela A.15: Análise de variância para os resultados da tensão de ruptura para a Formulação F4:(MC+GK).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	0,32	3	0,1	9,88	9,28
Resíduo	0,03	3	0,01		
Falta de Ajuste	0,03	1			
Erro Puro	0,01	2			
Total	0,39	6			

$R^2 = 0,94$; $\alpha = 0,05$

Através da Tabela A.15, observa-se que o valor de F calculado foi de 9,88. Para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28, pode-se concluir que a equação matemática é considerada válida e está apresentada pela Equação A.8. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de 0,94, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Tensão de ruptura} = 2,76 - 0,27.(T_c) - 0,01.(t_c) - 0,10.(T_c.t_c) \quad (\text{A.8})$$

Na Tabela A.16 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para a tensão de ruptura da Formulação F4:(MC+GK).

Tabela A.16: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de tensão de ruptura da Formulação F4:(MC+GK).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	-0,27	0,0033
Tempo (min)	-0,01	0,7324
Temperatura x Tempo (°C.min)	-0,10	0,0221

Com a análise estatística da Tabela A.16 para tensão de ruptura da Formulação F4:(MC+GK) percebe-se, que a variável tempo de cristalização (t_c) não foi estatisticamente significativa nas condições estudadas, com $p > 0,005$. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação matemática juntamente com a interação do tempo e temperatura de cristalização, pois este é um parâmetro importante no processo de pré-cristalização de chocolates.

A Tabela A.17 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) das medidas da viscosidade plástica de Casson para a Formulação F4:(MC+GK), de acordo com o planejamento experimental fatorial.

Tabela A.17: Análise de variância para os resultados do índice de viscosidade plástica Casson para a Formulação F4:(MC+GK).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	38,57	3	12,86	31,55	9,28
Resíduo	1,22	3	0,41		
Falta de Ajuste	1,05	1			
Erro Puro	0,17	2			
Total	41,01	6			

$R^2 = 0,98$; $\alpha = 0,05$

Na Tabela B.17, observa-se que o valor de F calculado foi de 31,55. Para o mesmo grau de liberdade da regressão e dos resíduos, o valor de F tabelado é de 9,28, pode-se concluir que a equação matemática é considerada válida e preditiva e está apresentada pela Equação A.9. O coeficiente de regressão para o ajuste matemático foi de $R^2=0,98$, considerado satisfatório para os ensaios realizados.

$$\text{Viscosidade plástica} = 6,48 - 6,12.(T_c) + 0,93.(t_c) - 0,42.(T_c.t_c) \quad (\text{A.9})$$

Na Tabela A.18 estão expressos os coeficientes de regressão e os valores de p (ponto da percentagem da distribuição F a 95% de significância) das variáveis temperatura e tempo de cristalização obtidos através da análise estatística, para viscosidade plástica de Casson da Formulação F4:(MC+GK).

Tabela A.18: Valores de p para as variáveis temperatura e tempo de cristalização dos resultados de viscosidade plástica Casson da Formulação F4:(MC+GK).

Variável	Coeficiente de Regressão	Valor de p
Temperatura (°C)	-6,12	0,0022
Tempo (min)	0,93	0,0843
Temperatura x Tempo (°C.min)	-0,42	0,2805

Uma análise estatística da Tabela A.18 para viscosidade plástica da Formulação F4:(MC+GK) percebe-se, que a variável tempo de cristalização (t_c) não foi estatisticamente significativa nas condições estudadas, com $p>0,005$. Mesmo assim, decidiu-se mantê-la na equação matemática juntamente com a interação do tempo e temperatura de cristalização, pois este é um parâmetro importante no processo de pré-cristalização de chocolates.

As Figuras A.7, A.8 e A.9 apresentam a relação entre o tempo e a temperatura de cristalização com as respostas Índice de Temperagem, tensão de ruptura e viscosidade plástica Casson, para a Formulação F4:(MC+GK), obtidos através do planejamento experimental fatorial.

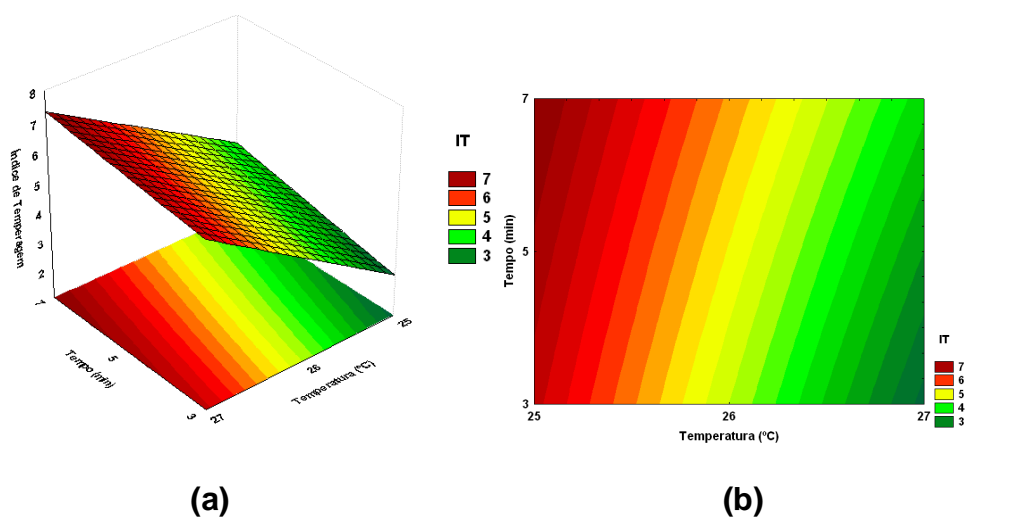


Figura A.7: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para o Índice de Temperagem da Formulação F4:(MC+GK).

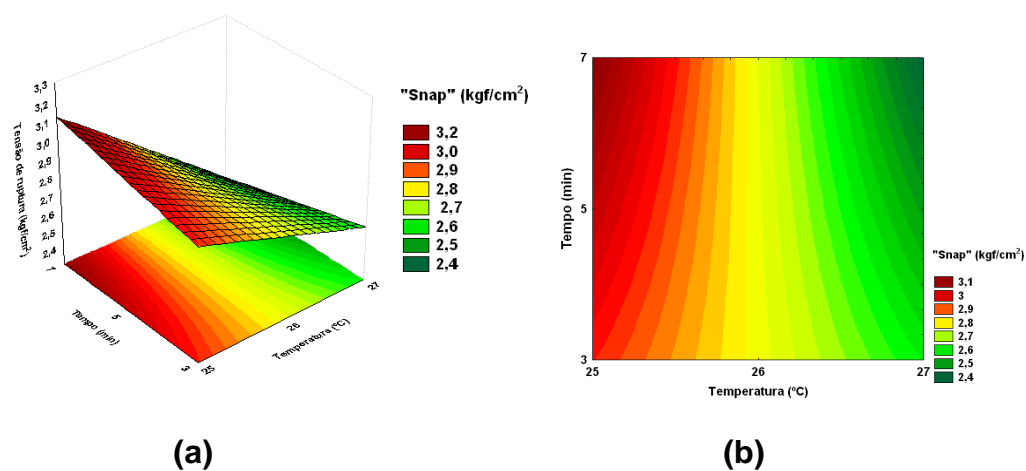


Figura A.8: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a tensão de ruptura da Formulação F4:(MC+GK).

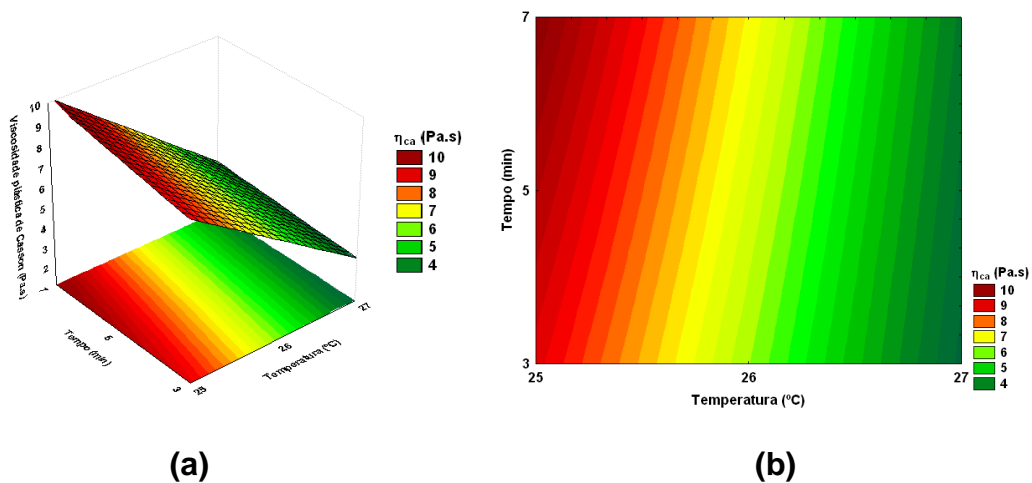


Figura A.9: Superfície de resposta (a) e diagrama de contorno (b) para a viscosidade plástica de Casson da Formulação F4:(MC+GK).

ANEXO B

B.1 Ficha de avaliação da análise sensorial do chocolate

Você receberá 4 amostras de chocolate, uma de cada vez.
Por favor, use água para limpar o palato entre as amostras.

1) POR FAVOR, INDIQUE SUA FAIXA ETÁRIA:

- () 18 – 20
- () 21 – 25
- () 26 – 30
- () 31 – 35
- () 36 – 40
- () 41 – 45
- () 46 – 50
- () 51 – 55
- () 56 – 60

2) QUAIS OS TIPOS DE CHOCOLATE VOCÊ MAIS CONSOME?

- () Branco
- () Ao Leite
- () Meio Amargo
- () Amargo
- () Outros

2.1) SE RESPONDEU OUTROS, POR FAVOR RESPONDA. QUAIS?

3) COM QUE FREQUÊNCIA VOCÊ CONSOME CHOCOLATE?

- () 1 vez por semana
- () 2 ou 3 vezes por semana
- () 4 ou 5 vezes por semana
- () 6 ou 7 vezes por semana
- () Mais de uma vez ao dia

4) QUAIS MARCAS DE CHOCOLATE VOCÊ MAIS CONSOME ?

AMOSTRA _____

Por favor, indique como você classifica a FORÇA NECESSÁRIA para QUEBRAR O CHOCOLATE COM OS DENTES:

(7)	()	()	()	()	()	()	(1)
Requer muito mais força do que eu gosto	Requer mais força do que eu gosto	Requer um pouco mais força do que eu gosto	A força necessária é do jeito que eu gosto	Requer um pouco menos força do que eu gosto	Requer menos força do que eu gosto	Requer muito menos força do que eu gosto	

Indique o quanto você gostou do DERRETIMENTO NA BOCA:

Gostei muitíssimo	Gostei muito	Gostei	Gostei pouco	Não gostei nem desgostei	Desgostei pouco	Desgostei	Desgostei muito	Desgostei muitíssimo
(9)	()	()	()	()	()	()	()	(1)

Indique o quanto você gostou da SENSÇÃO GORDUROSA QUE FICA NA BOCA (RESIDUAL GORDUROSO):

Gostei muitíssimo	Gostei muito	Gostei	Gostei pouco	Não gostei nem desgostei	Desgostei pouco	Desgostei	Desgostei muito	Desgostei muitíssimo
(9)	()	()	()	()	()	()	()	(1)

Indique o quanto você gostou do SABOR:

Gostei muitíssimo	Gostei muito	Gostei	Gostei pouco	Não gostei nem desgostei	Desgostei pouco	Desgostei	Desgostei muito	Desgostei muitíssimo
(9)	()	()	()	()	()	()	()	(1)

Indique o quanto você gostou do CHOCOLATE DE MODO GLOBAL:

Gostei muitíssimo	Gostei muito	Gostei	Gostei pouco	Não gostei nem desgostei	Desgostei pouco	Desgostei	Desgostei muito	Desgostei muitíssimo
(9)	()	()	()	()	()	()	()	(1)

Se este produto estivesse à venda, você compraria este produto?

(5)	()	()	()	()	()	()	()	(1)
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Certamente
compraria

Possivelmente
compraria

Talvez compraria,
talvez não
compraria

Possivelmente
não compraria

Certamente não
compraria

Por favor, descreva o que você mais gostou nesta amostra (use palavras ou frases).

Por favor, descreva o que você menos gostou nesta amostra (use palavras ou frases).

B.2 Caracterização do grupo de consumidores recrutado

Um grupo de 52 consumidores de chocolates declararam que apreciam o tipo amargo, sendo 9,6% homens e 90,4% mulheres, com características quanto à idade apresentada na Figura B.1, foi recrutado para o teste. A frequência de consumo de chocolate, os tipos e as marcas de chocolates mais consumidos são apresentados na Figura B.2.

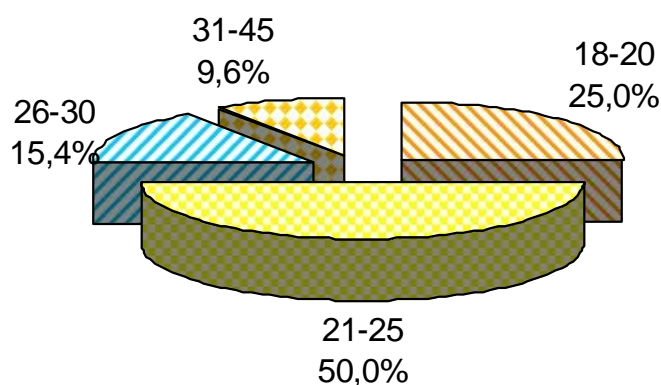
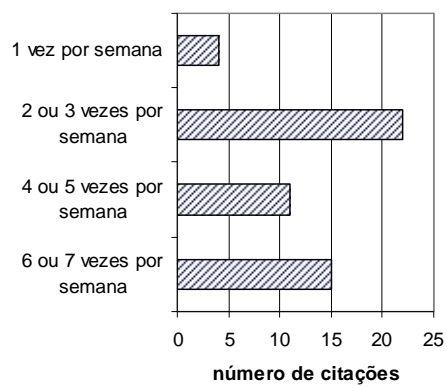
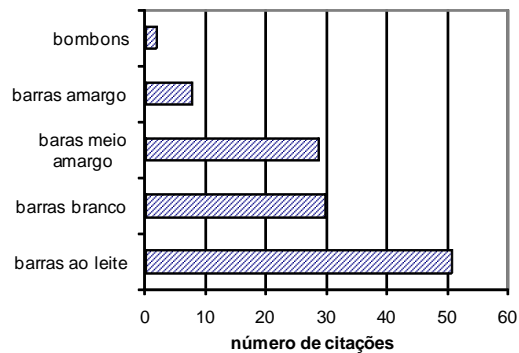


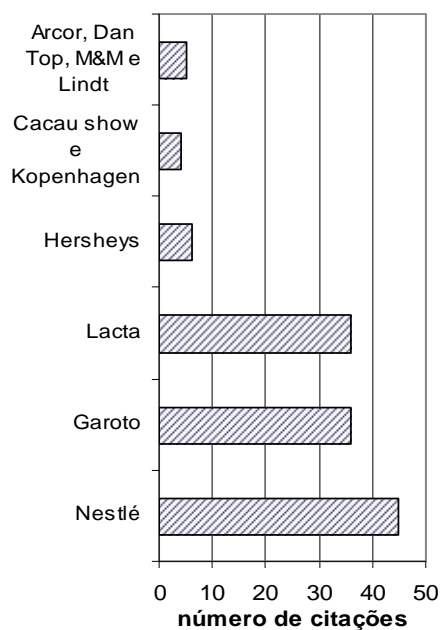
Figura B.1: Distribuição da idade do grupo de consumidores recrutado para avaliação das amostras de chocolates.



(a)



(b)



(c)

Figura B.2: Frequência de consumo de chocolates em geral (a), tipos (b) e marcas de chocolates consumidos (c) pelo grupo de consumidores recrutado.